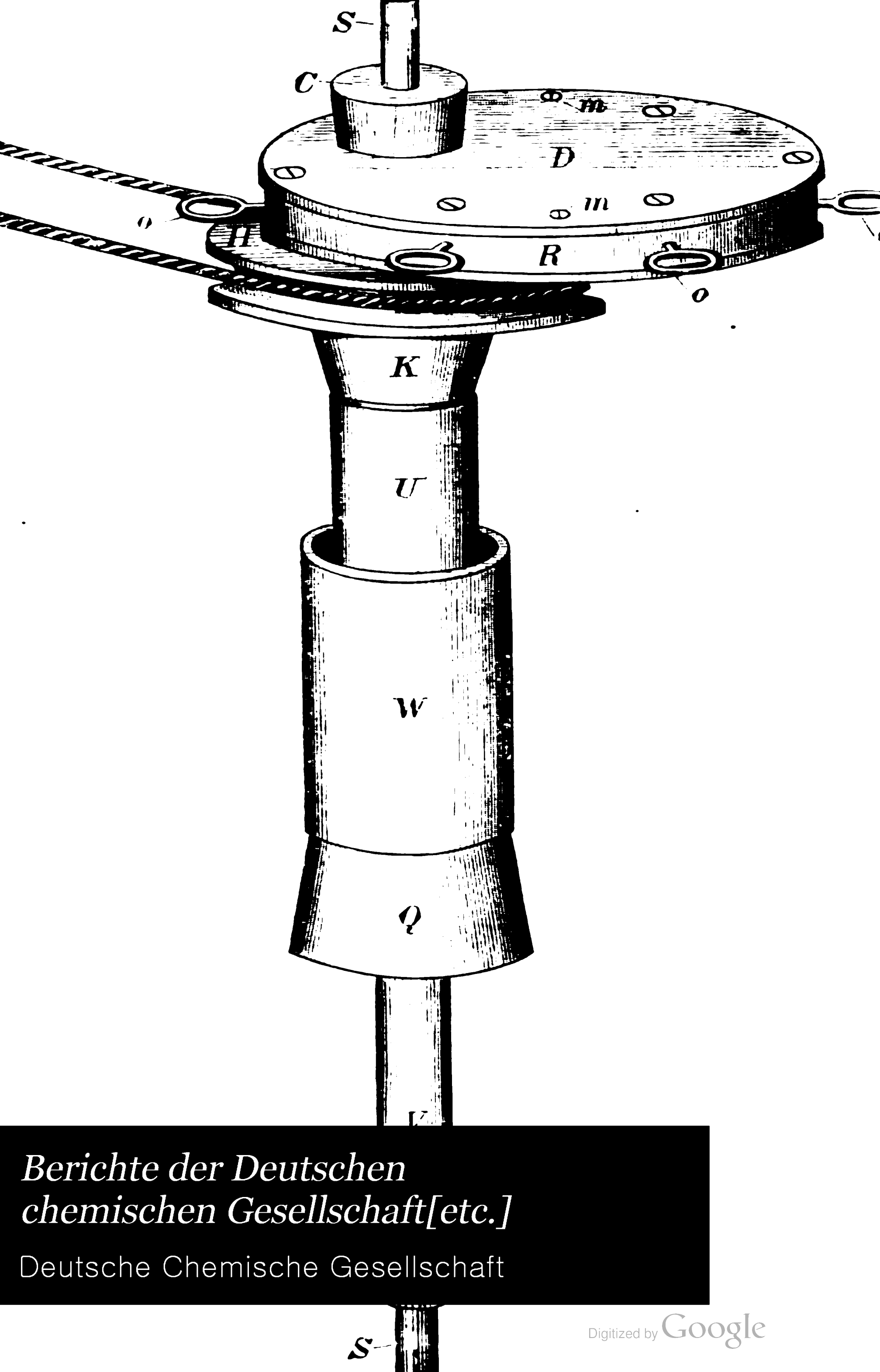


Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft[etc.]

Deutsche Chemische Gesellschaft

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: R. STELZNER.

SIEBENUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.

(1904)

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11.

1904.

Chemical Department
Gift of Prof. Wolcott Gibbs

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDACTEUR: P. JACOBSON.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: R. STELZNER.

SIEBENUNDDREISSIGSTER JAHRGANG.
(1904)

BAND I.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. CARLSTRASSE 11.

1904.

Atomgewichtstabelle 1904,

herausgegeben

vom

Internationalen Atomgewichts-Ausschuss.

1904.
Internationale Atomgewichte.

		O = 16	H = 1
Aluminium	Al	27.1	26.9
Antimon	Sb	120.2	119.3
Argon	A	39.9	39.6
Arsen	As	75.0	74.4
Baryum	Ba	137.4	136.4
Beryllium	Be	9.1	9.03
Blei	Pb	206.9	205.35
Bor	B	11	10.9
Brom	Br	79.96	79.36
Cadmium	Cd	112.4	111.6
Caesium	Cs	132.9	131.9
Calcium	Ca	40.1	39.8
Cerium	Ce	140.25	139.2
Chlor	Cl	35.45	35.18
Chrom	Cr	52.1	51.7
Eisen	Fe	55.9	55.5
Erbium	Er	166	164.8
Fluor	F	19	18.9
Gadolinium	Gd	156	155
Gallium	Ga	70	69.5
Germanium	Ge	72.5	71.9
Gold	Au	197.2	195.7
Helium	He	4	4
Indium	In	114	113.1
Iridium	Ir	193.0	191.5
Jod	J	126.85	125.90
Kalium	K	39.15	38.86
Kobalt	Co	59.0	58.56
Kohlenstoff	C	12.00	11.91
Krypton	Kr	81.8	81.2
Kupfer	Cu	63.6	63.1
Lanthan	La	138.9	137.9
Lithium	Li	7.03	6.98
Magnesium	Mg	24.36	24.18
Mangan	Mn	55.0	54.6
Molybdän	Mo	96.0	95.3
Natrium	Na	23.05	22.88
Neodym	Nd	143.6	142.5

		O = 16	H = 1
Neon	Ne	20	*19.9*
Nickel	Ni	58.7	*58.3*
Niobium	Nb	94	*93.3*
Osmium	Os	191	*189.6*
Palladium	Pd	106.5	*105.7*
Phosphor	P	31.0	*30.77*
Platin	Pt	194.8	*193.3*
Praseodym	Pr	140.5	*139.4*
Quecksilber	Hg	200.0	*198.5*
Radium	Ra	225	*223.3*
Rhodium	Rh	103.0	*102.2*
Rubidium	Rb	85.4	*84.8*
Ruthenium	Ru	101.7	*100.9*
Samarium	Sa	150	*148.9*
Sauerstoff	O	16.00	*15.88*
Scandium	Sc	44.1	*43.8*
Schwefel	S	32.06	*31.83*
Selen	Se	79.2	*78.6*
Silber	Ag	107.93	*107.12*
Silicium	Si	28.4	*28.2*
Stickstoff	N	14.04	*13.93*
Strontium	Sr	87.6	*86.94*
Tantal	Ta	183	*181.6*
Tellur	Te	127.6	*126.6*
Terbium	Tb	160	*158.8*
Thallium	Tl	204.1	*202.6*
Thorium	Th	232.5	*230.8*
Thulium	Tu	171	*169.7*
Titan	Ti	48.1	*47.7*
Uran	U	238.5	*236.7*
Vanadin	V	51.2	*50.8*
Wasserstoff	H	1.008	*1.000*
Wismuth	Bi	208.5	*206.9*
Wolfram	W	184.0	*182.6*
Xenon	X	128	*127*
Ytterbium	Yb	173.0	*171.7*
Yttrium	Y	89.0	*88.3*
Zink	Zn	65.4	*64.9*
Zinn	Sn	119.0	*118.1*
Zirkonium	Zr	90.6	*89.9*

Von den in unserer Tabelle aufgeführten Atomgewichtswerthen sind bekanntlich noch manche andere mehr oder minder unsicher. Dies gilt namentlich für die selteneren Elemente, wie Gallium, Indium, Niobium, Tantal u. s. w. Aber auch manche der häufigeren Elemente bedürfen der Revision, und wir möchten die Aufmerksamkeit auf einige wenige von diesen hinlenken. Von den Atomgewichten der Metalle und Metalloïde sind es diejenigen von Quecksilber, Zinn, Wismuth und Antimon, die auf's neue bestimmt werden sollten, da die vorliegenden Daten nicht die genügende Uebereinstimmung zeigen. Ebenso verdient Palladium Beachtung wegen der Widersprüche zwischen den verschiedenen Beobachtern, und vielleicht auch Vanadin, für welches nur wenige Angaben vorliegen. Unter den Nichtmetallen ist namentlich der Phosphor vernachlässigt worden, und unsere Kenntniss des Atomgewichtes des Siliciums gründet sich nur auf eine einzige Beziehung, sodass namentlich im letzteren Falle weitere Bestätigungen sehr erwünscht wären. Hinsichtlich aller dieser Elemente würden neue Untersuchungen sehr nützlich sein.

Auf noch einen anderen Punkt dürfen wir hier wohl die Aufmerksamkeit lenken. Manche der Beziehungen, die als Grundlage für Atomgewichtsberechnungen dienen, sind mittels Verfahren gefunden, bei denen starke Säuren in Glasgefässen zur Anwendung gelangten. In solchen Fällen kommt aber die Löslichkeit des Glases sehr in Betracht, selbst dann, wenn eine Ueberführung von Substanz von einem Gefäss in ein anderes nicht stattgefunden hat. Eine geringe Umwandelung von Silicat in Chlorid beispielsweise würde hier eine Gewichtszunahme zur Folge haben können und so einen Fehler in die Bestimmung hineintragen. Solche Fehler sind ja zweifellos sehr gering, aber gleichwohl sollten sie nicht vernachlässigt werden. Jetzt, wo Gefässe aus reinem Siliciumdioxyd (sogenanntes »Quarzglas«) für den Gebrauch zugänglich geworden sind, können solche sehr wohl statt des gewöhnlichen Glases bei Operationen für Atomgewichtsbestimmungen Verwendung finden. Eine Untersuchung über die gegenseitigen Vorzüge der beiden Glassorten ist höchst wünschenswerth.

Der Atomgewichts-Ausschuss:

F. W. Clarke. H. Moissan.
K. Seubert. T. E. Thorpe.

2. Arthur Müller: Ueber Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung.

(Eingegangen am 7. December 1903.)

In neuerer Zeit wurden wiederholt feine Suspensionen und colloïdale Lösungen anorganischer Körper in Medien von erhöhter Viscosität hergestellt und in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Die erste diesbezügliche Angabe rührte von Lobry de Bruyn[1]) her, der eine Reihe von anorganischen Körpern, so Gold, Silber, Silberchromat, zahlreiche Metallsulfide u. s. w. durch Ausfällung in einer gelatinehaltigen Lösung in colloïdalem Zustande erhielt. — Paal[2]) gelang es weiter, durch Fällen der Lösungen von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium mit Silber- oder Quecksilber-Salzen und nachherige Behandlung mit Alkali colloïdale Lösungen von Quecksilberoxyd bezw. von Silberoxyd zu erhalten. — Küspert[3]) stellte durch Zusatz einer Silberlösung zu Wasserglaslösung, der Formaldehyd zugefügt wurde, eine sehr beständige Lösung von colloïdalem Silber her. — Lobry de Bruyn[4]) hat im Anschluss an Paal's Arbeiten und im Hinblick auf eine Angabe von Vaudin[5]), nach welcher Zuckerlösungen gewisse unlösliche Körper in Lösung erhalten können, versucht, die ausfallenden Niederschläge von Silberchromat, Chlorsilber und Schwefel durch gelösten Rohrzucker in pseudogelöstem Zustande zu erhalten. Er gelangte hierbei zu dem Ergebnisse, dass concentrirte Rohrzuckerlösung ähnlich, wenn auch weniger ausgesprochen, wirkt, wie Gelatinelösung. — In jüngster Zeit hat endlich Lüppo-Cramer[6]) einige Beobachtungen über den Einfluss des Bindemittels (Gummi und Gelatine) auf die Modification des in ihm erzeugten Niederschlags, speciell von Quecksilberjodid, veröffentlicht.

Während nun Suspensionen von unlöslichen Körpern in Wasser, daher auch Hydrosole der Metalle und Metallsulfide, durch Zusatz geringer Elektrolytmengen ausgefällt werden, sind derartige, in colloïdalen Medien erhaltene Suspensionen und colloïdale Lösungen gegen geringen Elektrolytzusatz wesentlich unempfindlicher und sedimentiren meist erst bei Zusatz von starken Elektrolyten.

Wie aus den anfangs kurz dargelegten Herstellungsmethoden derartiger colloïdaler Lösungen hervorgeht, enthalten dieselben, da sie

---

[1]) Rec. des trav. chim. d. Pays Bas. 19, 236, 251 [1900].
[2]) Diese Berichte 35, 2206, 2219, 2224, 2236 [1902].
[3]) Diese Berichte 35, 2815 [1902].
[4]) Diese Berichte 35, 3079 [1902].
[5]) Ann. Inst. Pasteur 16, 85, 93 [1902].
[6]) Photogr. Correspondenz 50, 672 [1903].

durch gegenseitige Einwirkung von Salzlösungen entstanden sind, ansehnliche Elektrolytmengen und sind gut haltbar, während bei der Herstellung von Hydrosolen (z. B. colloïdaler Arsensulfidlösung) auf Abwesenheit von Elektrolytantheilen peinlichst geachtet werden muss. Das colloïdale Medium macht also bei der erstbezeichneten Gruppe von Gebilden die suspendirten Theile gewissermassen gegen die sedimentirende Wirkung von Elektrolyten unempfindlich.

Aehnliche Verhältnisse haben sich nun bei einer Reihe anderer Versuche ergeben. Lottermoser und v. Meyer[1]) haben zunächst beobachtet, dass beim Zusatz von Eiweiss zu einer colloïdalen Silberlösung keine Ausfällung des Silbers eintritt. — Analog wird nach Zsigmondy[2]) die für sich gegen Elektrolytzusätze äusserst empfindliche colloïdale Goldlösung nach Zusatz von Lösungen organischer Colloïde durch Elektrolyte nur langsam gefällt; das zugefügte Colloïd »schützt« also gewissermassen die Goldtheilchen vor der ausfällenden Wirkung des Elektrolyts. Da nun die Mengen an Colloïd, die das colloïdal gelöste Gold gerade noch vor Ausfällung durch Elektrolyte schützen, nach der Natur des verwendeten Colloïds sehr verschieden sind und die beginnende Ausfällung des Goldes sich durch eine scharfe Farbenreaction äussert, hat Zsigmondy auf Grund dieses Vorganges eine Methode zur Unterscheidung der verschiedenen Colloïde ausgearbeitet.

Unterzieht man nun die Ergebnisse der eben erwähnten Untersuchung einer vergleichenden Betrachtung, so zeigt es sich, dass jene Colloïde, deren Lösungen eine hohe Viscosität besitzen, die geringsten »Goldzahlen« zeigen, also die intensivste specifisch schützende Wirkung aufweisen.

Nachdem schon Lobry de Bruyn[3]) der Ansicht Raum gab, dass diese »schützende Wirkung« darauf zurückzuführen sei, dass »das colloïdale Milieu die Beweglichkeit der Theilchen dermassen hemmt, dass sie nicht zu grösseren sichtbaren Complexen zusammentreten können und daher colloïdal gelöst bleiben«, schien es interessant, den Zusammenhang zwischen innerer Reibung des Mediums und schützender Wirkung einer weiteren Betrachtung zu unterziehen.

Zu diesem Zwecke wurden einige Lösungen jener organischen Colloïde hergestellt, deren Goldzahlen Zsigmondy[4]) ermittelt hatte. Derartige Lösungen, annähernd gleichen Gehaltes an fester Colloïdsubstanz, wurden nun in Bezug auf ihre relative Viscosität, verglichen mit Wasser bei 15°, untersucht. Da auch Zsigmondy's Angaben sich

[1]) Journ. für prakt. Chem. 56 (N. F.), 272 [1897].
[2]) Zeitschr. für analyt. Chem. 40, 697 [1902].
[3]) l. c. [4]) l. c.

auf Handelssorten beziehen, wurden hierzu nicht eigens gereinigte Präparate, sondern die im Handel erhältlichen Producte verwendet. Es erschien daher genügend, zur Feststellung der relativen inneren Reibung die Ausflusszeiten gleicher Volumina der betreffenden Lösungen aus einer Capillare bei derselben Temperatur zu messen. Hierzu erwies sich eine einfache, ähnlich dem Viscositätsmesser von Reischauer-Aubry[1]) zusammengestellte Vorrichtung als geeignet.

In der folgenden Tabelle sind nun die einzelnen, derart bestimmten Viscositäten, durchwegs von 0.5-procentigen Colloïdlösungen, auf lufttrockene Substanz berechnet, zusammengestellt. Die Colloïde sind nach der Zsigmondy'schen Goldzahl[2]) steigend angeordnet; in der dritten Columne sind zum Zwecke leichterer Vergleichbarkeit die reciproken Werthe der einzelnen Viscositätsgrade angeführt.

	Ausflusszeit von 50 ccm einer 0.5-procentigen Lösung[3]) bei 15° Secunden	Viscositätsgrad, bezogen auf Ausflusszeit von Wasser bei 15° = 121.0 Sec.	Reciproker Werth des Viscositätsgrades	Goldzahl
Gelatine	174.6	1.443	0.693	0.005—0.01
Leim	146.8	1.213	0.824	0.005—0.01
Leim, Lösung gekocht .	132.3	1.093	0.915	
Hausenblase	145.2	1.200	0.833	0.01—0.02
Caseïn	143.0	1.182	0.846	0.01
Albumin I	127.3	1.052	0.938	0.15—0.25
Albumin II	128.9	1.065	0.950	
Gummi	130.9	1.082	0.924	0.15—4
Traganth	145.3	1.201	0.833	ca. 2
Weizenstärke	126.2	1.043	0.959	4—6
Dextrin	124.4	1.028	0.973	6—20
Kartoffelstärke	123.4	1.020	0.980	25
Rohrzucker	121.2	1.002	0.998	∞

Wie aus diesen Angaben ersichtlich ist, nehmen mit steigender Goldzahl die relativen Viscositäten ab, deren reciproke Werthe steigen daher im gleichen Sinne wie die Goldzahlen. Die Viscositätsgrade der Albumin- und Traganth-Lösungen fügen sich auffallender Weise in diese Reihe nicht ein; diese Abweichung hat vielleicht in Qualitätsunterschieden ihren Grund. Gekochte Leimlösung, die nach Zsigmondy's Befund eine höhere Goldzahl besitzt als die ursprüngliche

[1]) Zeitschr. für d. ges. Brauwesen, 1897, 395.

[2]) Zsigmondy, l. c., S. 709, Tabelle V.

[3]) Die Colloïdlösungen wurden nach den von Zsigmondy an erwähnter Stelle gegebenen Vorschriften bereitet.

Leimlösung, zeigt, wie übrigens längst bekannt, eine entsprechende Verminderung der Viscosität.

Weiterhin wurden die von Lobry de Bruyn zur Herstellung von suspendirten Fällungen verwendeten Rohrzuckerlösungen in Bezug auf ihre relative Viscosität geprüft. Es ergab sich hierbei der Viscositätsgrad einer 25-procentigen Lösung, bezogen auf die Ausflusszeit des gleichen Wasservolumens zu 1.51, jener einer 50-procentigen Lösung zu 12.54.

Fasst man alle diese Ergebnisse zusammen, so erscheint die Annahme berechtigt, dass die Erhöhung der inneren Reibung eines Mediums unlösliche Theilchen suspendirter Körper vor der Sedimentirung durch mechanische Wirkungen (Schwerkraft) oder capillarelektrische Wirkungen (Elektolytzusatz) zu schützen vermag. Hauptsächlich dieser Ursache scheint es zuzuschreiben zu sein, dass in zähflüssigen, colloïdhaltigen Lösungen keine sichtbaren Niederschläge ausfallen[1]), und dass organische Colloide die Goldtheile der rothen »Goldlösung« vor Elektrolytfällung schützen.

Wurde bisher der Einfluss eines zähflüssigen Mediums auf die Beständigkeit von colloïdal suspendirten Theilchen betrachtet, so ergab sich weiterhin die Frage, ob mechanische Aufschlämmungen fester Körper ähnlichen Einflüssen unterworfen sind.

Um dieser Frage näher zu treten, wurde das Verhalten einer Suspension von rothem Phosphor in Wasser[2]) untersucht. Zur Herstellung einer solchen wird käuflicher, rother Phosphor mehrmals mit Wasser ausgekocht, wobei nach jedesmaligem Absitzenlassen die über dem festen Phosphor stehende Flüssigkeit abgegossen wird. Hinterlässt das Waschwasser keinerlei nennenswerthen glühbeständigen Rückstand, so bringt man den Phosphor in eine geräumige Schüttelflasche, fügt viel Wasser zu, schüttelt einige Zeit gut durch und lässt absitzen. Nach etwa 12 Stunden giesst man durch ein dichtes Filter ab und erhält im Filtrate eine höchst feine, schwach bläulich fluorescirende Suspension von rothem Phosphor, die ziemlich haltbar ist.

Fügt man zu einer derartigen Phosphorsuspension Kochsalzlösung, so klärt sie sich in kurzer Zeit unter Sedimentation des suspendirten Phosphors, ähnlich wie es Ebell[3]) und Bodländer[4]) bei anderen

---

[1]) Die jüngst von Rohland (Chem.-Ztg. 27, 1025 [1903]) diesbzgl. vertretene Ansicht, »dass das colloïdale Medium die Reactionsgeschwindigkeit verzögere, sodass sich keine sichtbaren Niederschläge bilden«, erscheint hiernach nicht völlig zutreffend.

[2]) Die Mittheilung, dass rother Phosphor mit Wasser haltbare Suspensionen giebt, verdanke ich Hrn. Dr. Hugo Hermann.

[3]) Diese Berichte 16, 2420 [1883]. [4]) Jahrb. für Mineral. 1898, II, 147.

Suspensionen gefunden hatten. Versetzt man jedoch die Phosphorsuspension zunächst mit einigen Cubikcentimetern einer Gelatinelösung und fügt dann Kochsalzlösung hinzu, so bleiben die Phosphortheilchen bedeutend längere Zeit suspendirt. Die Gelatinelösung »schützt« demnach die Theile in ähnlicher Weise vor Sedimentation, wie die Goldtheile der colloidalen Goldlösung.

Um nun zu vergleichbaren Ergebnissen bezüglich der schützenden Wirkung verschiedener Medien zu gelangen, wurde folgende Versuchsanordnung getroffen. Je 50 ccm der beschriebenen Phosphorsuspension wurden in kleine Bechergläser gebracht; hierzu wurde eine gemessene Menge von Colloïdlösungen bekannten Gehaltes gefügt und sodann die Sedimentation des suspendirten Phosphors durch Zusatz von je 5 ccm einer Kochsalzlösung, die 100 g Chlornatrium in 900 ccm Wasser enthielt, bewirkt.

Bei ruhigem Stehenlassen der so vorbereiteten Gemenge wurde sodann nach je 24 Stunden beobachtet, inwieweit die Ausfällung der Phosphortheilchen vorgeschritten war. Der Grad der Trübung bezw. Klärung lässt sich, wenn man die einzelnen Bechergläser gegen einen dunklen Hintergrund, etwa ein schwarzes Glanzpapier, betrachtet, leicht vergleichsweise beurtheilen.

Bei dieser Versuchsreihe wurden nun die in folgender Tabelle vereinigten Ergebnisse ermittelt.

50 ccm der Phosphorsuspension mit Zusatz	Beobachtung nach 24 Stunden	Beobachtung nach 48 Stunden
—	stark getrübt	stark getrübt
5 ccm NaCl-Lösung	sedimentirt	—
10 ccm 0.5-procentige Gelatinelösung + 5 ccm NaCl-Lösung	stark getrübt	stark getrübt
5 ccm 0.5-procentige Gelatinelösung + 5 ccm NaCl-Lösung	getrübt	getrübt
10 ccm 0.5 procentiger Dextrinlösung + 5 ccm NaCl-Lösung	getrübt	grösstentheils sedimentirt
10 ccm 0.5-procentiger Rohrzuckerlösung + 5 ccm NaCl-Lösung	kaum getrübt	sedimentirt
10 ccm 25-procentiger Rohrzuckerlösung + 5 ccm NaCl-Lösung	stark getrübt	getrübt

Hieraus folgt zunächst, dass die Klärwirkung von Elektrolyten auf mechanische Suspensionen — denn es ist zweifellos, dass ähnliche Versuchsreihen bei jeder anderen Aufschlämmung zu gleichen Resultaten führen — durch Zusatz anderer Colloïde ebenso zurückgedrängt

wird, wie bei Metallhydrosolen. Ausserdem zeigt sich jedoch in Bezug auf »Wirksamkeit« der zugesetzten Colloïde eine ganz ähnliche Abstufung, wie bei colloïdaler Goldlösung: Gelatine »schützt« die Phosphortheilchen am intensivsten vor Sedimentation, Dextrin weniger, Rohrzuckerlösung in derselben Concentration garnicht.

Auch hier wird der Erhöhung der inneren Reibung des Mediums ein beträchtlicher Einfluss zuzuschreiben sein. Dass jedoch auch constitutive Einflüsse eine Rolle zu spielen scheinen, geht daraus hervor, dass, wie aus den obigen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, 25-procentige Rohrzuckerlösung eine geringere schützende Wirkung zeigt als 0.5-procentige Gelatinelösung, trotzdem diese beiden Flüssigkeiten annähernd dieselbe relative Viscosität besitzen.

Die besprochenen Versuche weisen zunächst auf die Abhängigkeit der Beständigkeit von Suspensionen von der inneren Reibung des Mediums hin. — Weiter lassen sie eine auffällige Analogie des Verhaltens von Metallcolloïden und mechanischen Aufschlämmungen erkennen und bieten hiermit einen neuerlichen Beweis für den Suspensionscharakter der erstbezeichneten Gebilde.

Wien, Technische Hochschule, November 1903.

---

3. Martin Freund: Zur Kenntniss des Cytisins.

[Zweite Mitthlg., aus dem chem. Labor. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit A. Friedmann[1]) über eine Aufspaltung berichtet, welche das Cytisin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor erleidet. Ich habe diese Versuche in etwas grösserem Maassstabe wiederholt und dabei die damals aufgestellte Zersetzungsgleichung

$$C_{11}H_{14}N_2O = C_{11}H_{11}NO + NH_3$$

bestätigt gefunden. Die schwach basische Verbindung, für welche ich den Namen »Cytisolin« vorschlagen möchte, schmilzt höher als früher angegeben, nämlich bei 199°. Durch Auflösen in concentrirter Salpetersäure geht sie in eine gut krystallisirte Nitroverbindung

$$C_{11}H_{10}(NO_2)NO$$

---

[1]) Diese Berichte 34, 617 [1901].

über, durch Einwirkung von Chromsäure liefert sie einen Körper, welcher saure Eigenschaften besitzt und die Zusammensetzung

$$C_{11}H_9NO_3$$

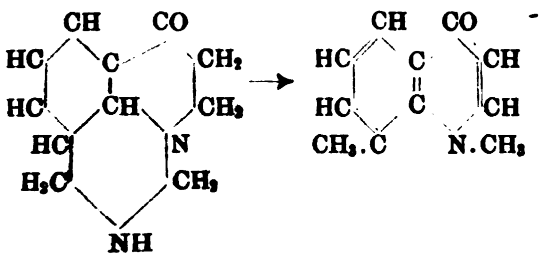
aufweist. — Derselbe enthält also zwei Sauerstoffatome mehr und zwei Wasserstoffatome weniger als die Ausgangssubstanz. Eine solche Aenderung würde der Verwandlung in ein Chinon entsprechen, doch scheint ein solches nicht vorzuliegen. Die leichte Löslichkeit in Ammoniak und Soda spricht vielmehr dafür, dass eine Carbonsäure entstanden ist, wonach im Cytisolin eine Methylgruppe vorhanden sein müsste:

$$C_{11}H_{11}NO = C_{10}H_8(CH_3)NO \longrightarrow C_{10}H_8(CO_2H)NO.$$

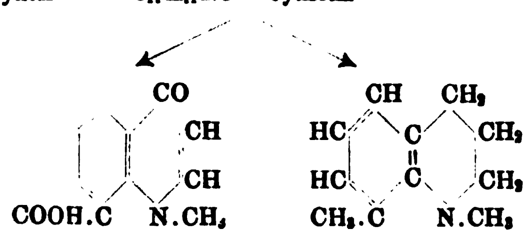
Auf Grund dieser Annahme möchte ich für die Verbindung, $C_{11}H_9NO_3$, den Namen »Cytisolinsäure« in Vorschlag bringen. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht das Cytisolin in eine flüchtige, coniinartig riechende Base über, welche ich α-Cytisolidin benennen möchte, und die Analyse des gut krystallisirten Platinsalzes weist darauf hin, dass sich folgende Reaction dabei vollzogen hat:

$$C_{11}H_{11}NO + 6H = H_2O + C_{11}H_{15}N.$$

Da die Vermuthung entstand, dass zwischen Cytisin und den eben erwähnten Abbauproducten, die durch folgende Formeln ausdrückbaren Beziehungen herrschten:



$C_{11}H_{14}N_2O$ = Cytisin $C_{11}H_{11}NO$ = Cytisolin



$C_{11}H_9NO_3$ = Cytisolinsäure $C_{11}H_{15}N$ = α-Cytisolidin

dass somit α-Cytisolidin, $C_{11}H_{15}N$, identisch sei mit *N*-Methyltetrahydro-*o*-toluchinolin, so wurde Letzteres zum Vergleich synthetisch hergestellt (vergl. die folgende Mittheilung), wobei sich aber die Ver-

schiedenheit beider Basen ergab. Hiermit ist die Haltlosigkeit jener Vermuthung dargethan.

Neben Cytisolin, welches schwach basische Eigenschaften besitzt, entsteht in kleiner Menge aus Cytisin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor eine flüchtige, intensiv coniinartig riechende, stark basische Verbindung. Da die Analysen des Platindoppelsalzes für diese Base auch zur Formel $C_{11}H_{15}N$ führen, so glaubte ich anfangs, dass dieselbe identisch sei mit α-Cytisolidin, welches aus Cytisolin durch Reduction mit Natrium und Alkohol sich bildet. Es hat sich aber besonders durch Vergleich der Pikrate feststellen lassen, dass die beiden Basen verschieden und wahrscheinlich isomer sind. Ich möchte sie daher als α- und β-Cytisolidin unterscheiden.

Neben Cytisolin und β-Cytisolidin entsteht aus Cytisin bei der Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor in ziemlich beträchtlicher Menge ein Gemisch von flüssigen Kohlenwasserstoffen, deren Trennung sich nicht bewerkstelligen liess. Die weitere Untersuchung des Cytisolins und der Nebenproducte wurde vorläufig aufgegeben, da die Ausbeuten mangelhaft sind, und da es gelungen ist, aus Cytisin durch Reduction nach Tafel's elektrolytischer Methode quantitativ eine Base $C_{11}H_{22}N_2$ zu gewinnen, deren nähere Erforschung zunächst abgewartet werden soll[1]).

Experimenteller Theil.

Zersetzung von Cytisin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Je 2 g Cytisin wurden mit 1 g rothem Phosphor und 10 ccm Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gew. 1.7 im zugeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 225—230° erhitzt. Der Röhreninhalt ist nach Verlauf dieser Zeit dunkelbraun gefärbt, und man kann auf demselben eine 2—3 mm hohe hellgelbe Oelschicht wahrnehmen. Bisweilen enthalten die Röhren auch weisse Krystalle von Phosphoniumjodid. Der Inhalt von 10 Röhren wurde mit Wasser und Aether in einen Kolben gespült, wobei das eben erwähnte Oel und die Hauptmenge des Cytisolins sich in Aether löst, während das stark basische β-Cytisolidin in der sauren wässrigen Lösung bleibt. Die weitere Verarbeitung erfolgte in folgender Weise: Zuerst wurde die durch Jod intensiv braun gefärbte ätherische Lösung (A) von der fast farblosen, wässrigen Flüssigkeit (B) abgehoben und beide getrennt verarbeitet. Nachdem die Aetherschicht durch Schütteln mit wenig Thiosulfatlösung entfärbt

[1]) Hr. stud. Horkheimer ist mit Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigt.

war, wurde der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Dampf abgeblasen, wobei das aus Kohlenwasserstoffen bestehende Oel übergeht, während das Cytisolin zurückbleibt. Das Oel wurde in Aether aufgenommen und blieb beim Verdunsten zurück. Die Ausbeute betrug 10—12 ccm Oel aus 40 g Cytisin.

Die stark sauer reagirende, wässrige Lösung (B) wurde alkalisch gemacht, wobei ein intensiver Coniingeruch auftrat, und nun ebenfalls mit Dampf destillirt. Hierbei gingen gelbbraune Oeltröpfchen über, von denen der erwähnte Geruch herrührte und welche dem Destillatwasser mittels Aether entzogen wurden.

Da auch Ammoniak mit überdestillirt, empfiehlt es sich, zur vollständigen Trennung desselben von der Base die ätherische Lösung mit wenig Wasser zu waschen, bevor man derselben durch Schütteln mit Salzsäure die Base entzieht. Die weitere Verarbeitung dieser salzsauren Lösung C wird weiter unten besprochen. Beim Erkalten der dampfdestillirten, alkalischen Flüssigkeit krystallisirt eine kleine Menge Cytisolin aus; die letzten, noch gelösten Spuren desselben wurden mittels Aether ausgeschüttelt. Aus Schicht A und B wurden aus 40 g Cytisin insgesammt ca. 5 g an bereits ziemlich reinem Cytisolin gewonnen.

Cytisolin, $C_{11}H_{11}NO$.

Der Schmelzpunkt wurde nach einmaligem Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol, woraus die Verbindung in prachtvollen Nadeln anschiesst, bei 192° gefunden, stieg indessen beim nochmaligen Umkrystallisiren auf 199°, nachdem die Substanz bei 192° etwas zusammengesintert war. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte nachstehendes Resultat.

0.2016 g Sbst. (bei 80° getrocknet): 0.5634 g CO_2, 0.1194 g H_2O.

$C_{11}H_{11}NO$. Ber. C 76.30, H 6.36.
Gef. » 76.22, » 6.58.

Den übrigen Angaben, welche Freund und Friedmann über die Eigenschaften dieses Körpers gemacht haben, habe ich nichts hinzuzufügen.

Cytisolinsäure, $C_{11}H_9NO_3$.

Die Oxydation, welche durch Chromsäure, nicht aber durch verdünnte Salpetersäure, bewirkt werden kann, wurde in der Weise ausgeführt, dass das Cytisolin in Essigsäure oder in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter gelindem Erwärmen mit einer ausreichenden Mengen Chromsäurelösung versetzt wurde. Beim Erkalten scheidet sich aus der grünen Lösung ein gelblich weisses Krystallmehl aus. Das Rohproduct (aus 1 g $C_{11}H_{11}NO$ ca. 0.8 g) wurde in siedendem

Eisessig gelöst, filtrirt und mit wenig Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisirte die neue Verbindung in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, deren Schmelzpunkt oberhalb 350° liegt. Die Analyse ergab folgende Werthe:

0.1558 g Sbst.: 0.3730 g CO_2, 0.0664 g H_2O.

$C_{11}H_9NO_3$. Ber. C 65.02, H 4.41.

Gef. » 65.29, » 4.73.

Die neue Verbindung besitzt sauere Eigenschaften, löst sich leicht in Ammoniak und wird aus dieser Lösung durch Mineralsäure wieder gefällt. Sie zeichnet sich ferner, soweit bis jetzt bekannt, durch grosse Beständigkeit aus, wenigstens vermochten concentrirte Salpetersäure oder starke Kalilauge anscheinend nicht, sie zu verändern.

Nitro-cytisolin, $C_{11}H_{10}N_2O_3$.

$^1/_2$ g der Verbindung $C_{11}H_{11}NO$ wurde in ca. 3 ccm concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei Erwärmung eintrat. Nach vollendeter Lösung wurden unter gleichzeitiger Kühlung ca. 3 ccm concentrirter Schwefelsäure hinzugefügt und schliesslich die gelbbraune Flüssigkeit in Wasser gegossen. Hierbei fiel ein gelber krystallinischer Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 240° etwas zusammensinterte und bei 275° geschmolzen war. Eine Stickstoffbestimmung lieferte nachstehendes Resultat:

0.1639 g Sbst.: 18.5 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_3$. Ber. N 12.84. Gef. N 12.80.

α-Cytisolidin, $C_{11}H_{15}N$.

Zur Reduction wurde $^1/_2$ g der Verbindung $C_{11}H_{11}NO$ in absolutem Alkohol gelöst und durch das Kühlrohr eines aufgesetzten Kühlers ca. 1 g Natrium in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Natriumalkoholatlösung zum Schlusse eine dickflüssige Consistenz annahm. Hierauf wurde mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt und nach der vollständigen Zerstörung des Natriumäthylats zuerst der Alkohol und hierauf ein Theil des Wassers abdestillirt, wobei das Destillat in wenig Salzsäure aufgefangen wurde. Der Alkohol wurde nun auf dem Wasserbade verjagt, die salzsaure Lösung alkalisch gemacht und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein stark riechendes Oel, das mit wenig Salzsäure aufgenommen und mit Platinchlorid gefällt wurde. Das gelbe krystallinische Chloroplatinat wurde bei 130° getrocknet; eine Platinbestimmung, die mit dem bei 216° schmelzenden Körper vorgenommen wurde, lieferte nachstehendes Resultat:

0.2137 g Sbst.: 0.0570 g Pt.

$(C_{11}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.66.

Das α-Cytisolidin giebt mit Pikrinsäure eine ölige Fällung, wodurch es charakteristisch unterschieden ist von der β-Verbindung, welche ein prachtvoll krystallisirendes, bei 228—229° schmelzendes Pikrat liefert.

Verarbeitung der Lösung C. — β-Cytisolidin, $C_{11}H_{15}N$.

Der beim Eindampfen der Lösung C verbliebene Rückstand wurde in das Chloroplatinat übergeführt. Dieses zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Salzsäure den Schmelzpunkt 207° und lieferte nachstehende Analysenresultate:

0.2106 g Sbst. (bei 115° getr.): 0.2772 g CO_2, 0.0861 g H_2O. — 0.1659 g Sbst.: 0.0444 g Pt.

$(C_{11}H_{15}NHCl)_2PtCl_4$. Ber. C 36.06, H 4.38, Pt 26.64.
Gef. » 35.90, » 4.54, » 26.76.

Zur Darstellung des Pikrats aus dem eben beschriebenen Platindoppelsalz wurden 0.3 g desselben in salzsäurehaltigem Alkohol beiss gelöst und in die noch warme Lösung Schwefelwasserstoffgas eingeleitet. Nach dem Abfiltriren des ausgefällten Schwefelplatins wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingeengt, alsdann mit festem Natron alkalisch gemacht und die in Freiheit gesetzte Base in eine wenig Salzsäure enthaltende Vorlage abdestillirt. Das verdampfte Wasser wurde ersetzt und die Destillation fortgesetzt, so lange das Destillat noch basisch reagirte. Beim Einengen der vorgelegten Salzsäure trübte sich die Flüssigkeit vorübergehend. Nach dem Erkalten derselben krystallisirten kleine, seidenglänzende Nädelchen vom Schmp. 250—260° aus, die in Drusen vereinigt waren. Die Krystalle stellen das Chlorhydat des β-Cytisolidins vor. Nachdem alle Salzsäure im Exsiccator verdunstet war, wurde der Trockenrückstand in wenig Wasser gelöst und mit wässriger Pikrinsäure gefällt. Das milchig abgeschiedene Pikrat wurde beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch und zeigte, nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol, Nadeln vom Schmp. 228°, vorher bei 225° sinternd. Dasselbe Pikrat entstand, als, bei erneuter Verarbeitung eines Quantums Cytisin, die Lösung C eingedunstet und mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt wurde. Das Pikrat fiel zuerst halbfest aus, wurde aber bald krystallinisch und bildete, nach mehrmaliger Krystallisation aus Alkohol, goldgelbe mikroskopische Nadeln vom Schmp. 228—229°. $^1/_{10}$ g dieses Pikrats wurde hierauf in einem kleinen Fractionirkölbchen mit wenig verdünnter Natronlauge versetzt, die in Freiheit gesetzte Base im Luftstrom abdestillirt und in einer mit wenigen Tropfen Salzsäure (spec. Gew. 1.19) versehenen Vorlage aufgefangen. Nach dem Einengen des Destillats wurde Letzteres mit Platinchloridlösung gefällt. Es entstand dabei ein aus gelben Nädelchen bestehender Niederschlag der bei 235° unter Zersetzung schmolz. Das direct hergestellte, bei

207° schmelzende Chloroplatinat war also noch unrein, und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen müssen noch controllirt werden. Leider reichte das Material vorläufig nicht dazu aus.

Verarbeitung der Kohlenwasserstoffe.

Etwa 15 ccm des petroleumartig riechenden Oels wurden mit Verwendung eines Paraffinbades fractionirt. Die Hauptmenge wurde in 3 Fractionen, nämlich von 185—200°, von 200—215° und von 215—232°, von denen namentlich die Letzte stark lichtbrechend war, aufgefangen. Der Nachlauf war bereits etwas gelb gefärbt. Alle drei Fractionen besassen einen mehr oder minder üblen Geruch und färbten sich an der Luft nach Verlauf einiger Tage dunkelbraun. Die Fractionen von 200—232° wurden vereinigt über Natrium destillirt und wiederum in 3 Fractionen, nämlich: von 190—200°, von 200—215° und von 215—225°, aufgefangen. Die damit vorgenommenen Kohlenwasserstoffbestimmungen ergaben folgende Werthe:

I. Fraction. 0.1928 g Sbst.; 0.6198 g CO_2, 0.2088 g H_2O.
Gef. C 87.67, H 12.03.

II. Fraction. 0.2503 g Sbst.: 0.8114 g CO_2, 02578 g H_2O.
Gef. C 88.41, H 11.42.

III. Fraction. 0.2716 g Sbst.: 0.8878 g CO_2, 0.2585 g H_2O.
Gef. C 89.15, H 10.57.

Irgend welche Schlüsse lassen sich aus diesen Zahlen nicht ziehen; Versuche, aus den verschiedenen Fractionen durch Nitriren oder Bromiren zu krystallisirten Derivaten zu gelangen, verliefen resultatlos.

4. Martin Freund: Ueber *N*-Methyltetrahydro-*o*-toluchinolin.

[Mittheil. aus dem chem. Labor. des Physikal. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Zur Darstellung des *N*-Methyltetrahydro-*o*-toluchinolins diente das *o*-Toluchinolin, das nach der Synthese von Skraup[1]) aus *o*-Nitrotoluol, *o*-Toluidin, Glycerin und Schwefelsäure dargestellt wurde. Das so gewonnene *o*-Toluchinolin wurde nach den Angaben von Skraup in das zugehörige Jodmethylat übergeführt.

15 g Jodmethylat des *o*-Toluchinolins wurden im Kolben mit der 50-fachen Menge concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.19) versetzt und in diese Lösung portionsweise 21—23 g Zinnfolie eingetragen. Alsdann wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade so lange erhitzt,

[1]) Monatshefte f. Chem. 2, 153.

bis die angewandte Menge Zinnfolie in Lösung gegangen war. Beim Erkalten der Lösung setzte sich ein hellgelbes Oel am Boden des Gefässes ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte und sich als das Zinndoppelsalz der Reductionsbase erwies.

Ohne Letzteres zu isoliren, dampfte man die salzsaure Lösung ein, machte alsdann mit Natronlauge alkalisch und destillirte mit Wasserdampf.

Nach dem Ausäthern des übergegangenen Destillates wurde die ätherische Lösung über Kali getrocknet, der Aether verdampft und das restirende Methyltetrahydro-*o*-toluchinolin fractionirt destillirt. Sdp. 238—240° (uncorr.).

Die Analyse ergab die nachstehenden Werthe:

0.2631 g Sbst.: 0.7962 g CO_2, 0.2133 g H_2O.

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.98, H 9.31.

Gef. » 82.53, » 9.00.

Das Chlorhydrat der Base gab mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das aus concentrirter Salzsäure in gelben, mikroskopisch kleinen, derben Nadeln vom Zersetzungspunkt 223° krystallisirte.

Das Pikrat der Base wurde aus Letzterer mittels Pikrinsäure dargestellt; dasselbe wurde aus 96-proc. Alkohol krystallisirt, und bildete kleine rhombische Tafeln von gelbrother Farbe. Schmp. 160°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.2204 g Sbst.: 0.4236 g CO_2, 0.0931 g H_2O.

$C_{11}H_{15}N.C_6H_3(NO_2)_3O$. Ber. C 52.30, H 4.61.

Gef. » 52.41, » 4.69.

Hr. Dr. Speyer hat mich bei diesen Versuchen unterstützt.

5. F. Ullmann und P. Dieterle: Studien in der Diphenazonreihe[1]).

(Eingegangen am 4. December 1903.)

In Folge verschiedener, in der letzten Zeit von dem Einen von uns aufgefundener, einfacher Synthesen von *o*-Dinitrobiphenylderivaten[2]) ist diese Klasse von Verbindungen sehr leicht zugänglich geworden. Es erschien uns interessant, die daraus darstellbaren Diphenazone näher zu untersuchen.

[1]) Auszug aus der an der Universität Basel eingereichten Dissertation des Hrn. Paul Dieterle.

[2]) F. Ullmann u. J. Bielecki, diese Berichte 34, 2174 [1901]. F. Ullmann u. W. R. Forgan, diese Berichte 34, 3802 [1901].

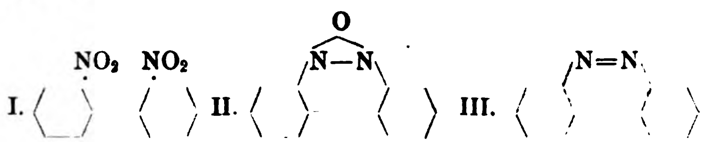
Die Muttersubstanz dieser Körperklasse, das Diphenazon wurde von Täuber[1]), durch Reduction von *o*-Dinitrobiphenyl mittels Natriumamalgam erhalten. Als Zwischenproducte treten Diphenazonmonoxyd und Diphenazondioxyd auf. Täuber[2]) beobachtete ferner die Bildung von Diphenazon beim Erwärmen von Diphenyl-*o*-dihydrazin mit verdünnter Salzsäure auf 150°, oder beim Erhitzen des entsprechenden Diacetyl-Diphenyldihydrazins auf 260°.

Vor einiger Zeit hat Wohlfahrt[3]) gezeigt, dass durch elektrolytische Reduction von *o*-Dinitrobiphenyl ebenfalls Diphenazon in vorzüglicher Ausbeute gewonnen werden kann.

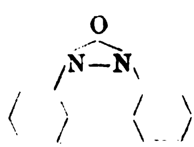
Wir haben diese hübsche Methode in verschiedenen Fällen angewandt. Dieselbe liefert nur dann sehr gute Resultate, wenn das zu reducirende Nitroderivat sich in der Kathodenflüssigkeit (Alkohol) löst.

Die Diphenazone lassen sich nun, wie wir gefunden haben, aus dem entsprechenden Dinitrobiphenylen nach der folgenden, allgemeiner Anwendung fähigen Methode gewinnen.

o-Dinitrobiphenyl wird z. B. beim Erhitzen mit einer Lösung von Schwefelnatrium theilweise reducirt, und es bildet sich Diphenazonoxyd (Formel II). Reducirt man diese Verbindung weiter mit Stannochlorid und Salzsäure oder auf elektrolytischem Wege, so entsteht in vorzüglicher Ausbeute Diphenazon (Formel III).



Experimenteller Theil.

Diphenazonoxyd, .

2.6 g 2.2'-Dinitrobiphenyl werden mit 45 ccm Alkohol erwärmt, eine Lösung von 20 g krystallisirtem Schwefelnatrium in 15 ccm Wasser hinzugefügt, und unter kräftigem Schütteln auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich braun, und das Reductionsproduct wird nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Zusatz von siedendem Wasser als brauner, krystallinischer Niederschlag ausgefällt, filtrirt, gewaschen und getrocknet (1.9 g = 91 pCt. der Theorie).

[1]) Diese Berichte 24, 3085 [1891]. [2]) Diese Berichte 29, 2272 [1896].
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 295 [1902].

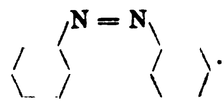
Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn erhält man das Diphenazonmonoxyd in Form von gelbbraunen Nädelchen, die bei 139° schmelzen. **Täuber**[1]) giebt für die gleiche Substanz den Schmp. 152° an. Dies dürfte wohl daher kommen, dass dieselbe noch etwas Diphenazondioxyd enthielt, das bei 240° schmilzt.

0.1886 g Sbst.: 0.5087 g CO_2, 0.0697 g H_2O.

$C_{12}H_8ON_2$. Ber. C 73.47, H 4.08.

Gef. » 73.56, » 4.10.

Das **Diphenazonmonoxyd** löst sich gut in Benzol. Englische Schwefelsäure löst mit dunkelgelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Diphenazonmonoxyd in gelben Kryställchen wieder aus, die scharf bei 139° schmelzen.

Diphenazon, .

Fügt man zu einer Lösung von Stannochlorid in rauchender Salzsäure, die äquimolekulare Menge Diphenazonoxyd hinzu, so löst sich dasselbe leicht unter Gelbfärbung auf, und durch schwaches Erwärmen wird die Reduction zu Ende geführt. Durch Eingiessen der Lösung in verdünnte Natronlauge wird das Diphenazon als gelbe, krystallinische Masse abgeschieden, die man filtrirt, wäscht und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so schöne, grosse, citronengelbe, tafelförmige Krystalle, die bei 156° schmelzen und reines Diphenazon sind.

Die nach dieser Methode gewonnene Substanz ist sofort bedeutend reiner als die auf andere Weise erhaltene. Die Eigenschaften stimmen völlig mit den von **Täuber** angeführten überein. Die Lösung in Säuren ist rein gelb.

Von den Diphenazoniumsalzen ist von **Wohlfart** das Jodmethylat und das Methylsulfomethylat beschrieben worden. Wir wir gefunden haben, ist das Chlorzinkdoppelsalz durch seine relative Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Es wird am besten aus der wässrigen Lösung des Einwirkungsproductes von Dimethylsulfat auf Phenazon, durch Zusatz einer salzsauren Zinkchloridlösung, in Form von gelben Kryställchen gewonnen, die filtrirt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Durch Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Salzsäure erhält man es völlig rein. Das **Chlorzinkdoppelsalz** des **Diphenazonchlormethylates** bildet gelbe Nädelchen, die leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol mit gelber Farbe löslich sind. Sie schmelzen bei 235°.

---

[1]) Diese Berichte 24, 3084 [1891].

0.2840 g Sbst.: 0.2708 g AgCl.

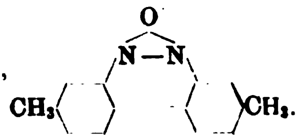
$(C_{13}H_{11}N_2Cl)_2ZnCl_2$. Ber. Cl 23.58. Gef. Cl 23.59.

Versetzt man die wässrige Lösung eines Phenazoniumsalzes mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit erst braun, trübt sich dann allmählich unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages, aus dem durch Krystallisation aus Alkohol nur Diphenazon gewonnen werden konnte.

0.1080 g Sbst.: 15.7 ccm N (21°, 732 mm).

$C_{12}H_8N_2$. Ber. N 15.55. Gef. N 15.8.

3.8-Dimethyl-diphenazonoxyd,



1.86 g fein gepulvertes 2.2'-Dinitro-4.4'-ditolyl[1]) werden mit 40 ccm Alkohol übergossen, hierzu eine Lösung von 15 g Schwefelnatrium in der gleichen Menge Wasser hinzugefügt und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Das Dinitroditolyl geht in Lösung, und allmählich scheidet sich das Dimethyldiphenazonoxyd in braunen Krystallen aus, deren Menge sich nach dem Abdestilliren des Alkohols noch vermehrt. Die Krystalle werden filtrirt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Benzol umkrystallisirt (1.2 g = 80 pCt. der Theorie).

0.1745 g Sbst.: 0.4792 g CO_2, 0.0824 g H_2O.

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 75.00, H 5.36.

Gef. » 74.89, » 5.25.

Das 3.8-Dimethyl-diphenazonoxyd bildet grosse, hellbraune Krystallblättchen, die bei 209° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether; Alkohol, Benzol und Eisessig nehmen dieselben dagegen leicht auf. Verdünnte Säuren lösen sie sehr schwer, concentrirte Säuren dagegen relativ leicht mit dunkelgelber Farbe. Beim Verdünnen der Lösungen mit Wasser wird die Substanz wieder unverändert abgeschieden.

3.8-Dimethyl-diphenazon,



Für alle im Nachstehenden beschriebenen, elektrolytischen Reductionen diente der folgende Apparat.

Anode: Ein Bleiblechcylinder in einer mit Sodalösung gefüllten Thonzelle.

Kathode: Nickeldrahtnetzcylinder; das Ganze in einem schmalen, hohen Becherglas.

[1]) Diese Berichte 34, 3804 [1901].

8.7 g 2.2'-Dinitro-4.4'-ditolyl, 2 g krystallisirtes Natriumacetat werden in 200 ccm Alkohol gelöst und die heisse Lösung in den Kathodenraum des Elektrolysirgefässes gegeben.

Kathodenoberfläche 300 qcm. Stromdichte 3—6 Amp. auf 100 qcm. Sofort nach dem Einschalten des Stromes färbt sich die gelbe Lösung braunroth. Nach Durchgang von 6 Amp.-Stdn. beginnt eine schwache Wasserstoffentwickelung, und man leitet noch 2 Amp.-Stdn. bei geringerer Stromdichte durch die Flüssigkeit.

Die braunrothe, filtrirte, alkoholische Lösung wird stark concentrirt, wobei sich das Dimethyldiphenazon in schwach braunen Krystallen ausscheidet. Dieselben sind nach dem Umkrystallisiren aus Benzol völlig rein und schön schwefelgelb gefärbt. Sie schmelzen scharf bei 188° und sind in allen ihren Eigenschaften völlig identisch mit der von L. Meyer[1]) dargestellten Substanz. Sie lösen sich in concentrirten Säuren mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser gelb wird.

0.2004 g Sbst.: 0.5962 g CO_2, 0.1029 g H_2O. — 0.0966 g Sbst.: 12 ccm N (21°, 728 mm).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 80.87, H 5.77, N 13.46.
Gef. » 81.13, » 5.69, » 13.52.

Das Dimethyldiphenazon-Nitrat scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung der Base in verdünnter Salpetersäure in Form von gelben Nädelchen aus. Dieselben schmelzen bei 166°, lösen sich leicht mit gelber Farbe in heissem Wasser, etwas schwieriger in Alkohol.

Beim Erkalten scheidet sich das Salz fast völlig aus den Lösungen wieder aus.

0.1107 g Sbst.: 16 ccm N (24°, 740 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$. Ber. N 15.54. Gef. N 15.75.

Für die Herstellung des Chlorzinkdoppelsalzes des 3.8-Dimethyldiphenazon-5-chlormethylates verfährt man am zweckmässigsten wie folgt. 1.2 g Dimethyldiphenazon werden in 10 ccm heissem Xylol gelöst und 2 ccm Dimethylsulfat hinzugefügt. Alsbald scheidet sich das Additionsproduct an den Wandungen des Ballons als rothe Masse völlig aus. Man giesst die klare Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Aether einige Male aus, löst ihn in Wasser, kocht die gelbe Lösung einige Zeit, um die letzten Spuren von Aether zu verjagen, und setzt schliesslich eine verdünnte, salzsaure Lösung von Zinkchlorid hinzu. Beim Erkalten scheidet sich dann das Salz in kleinen, gelben Nädelchen aus, die nach dem Filtriren mit verdünnter Salzsäure gewaschen und bei 100° getrocknet werden (1.56 g). Das Salz bildet gelbe, bei 231° schmelzende Nadeln, die leicht in

[1]) Diese Berichte 26, 2239 [1893].

Wasser, schwieriger in Alkohol mit gelber Farbe löslich sind. Versetzt man die wässrige Lösung mit Ammoniak, so bleibt sie zunächst klar, und erst nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines bei 179° schmelzenden Körpers.

0.2972 g Sbst.: 0.2579 g AgCl.

$(C_{14}H_{12}N_2.CH_3Cl)_2ZnCl_2$. Ber. Cl 21.71. Gef. Cl 21.49.

3.8-Diamino-diphenazon, 

Dasselbe wurde durch elektrolytische Reduction des Dinitrobenzidins gewonnen.

Kathodenflüssigkeit: 1.7 g Dinitrobenzidin, 1.9 g Natriumacetat, 100 ccm Alkohol.

Kathode: Nickeldrahtnetz von 225 qcm einseitiger Oberfläche.

Stromdichte: 1—1.5 Amp. auf 100 qcm.

Die Flüssigkeit wird während der Dauer der Operation bis nahe zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich allmählich dunkelroth, und nach Durchgang von 1.3 Amp.-Stdn. beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwickelung. Man lässt noch 0.5 Amp.-Stdn. bei einer geringeren Dichte hindurchgehen, filtrirt die heisse, rothe Lösung, destillirt den grössten Theil des Alkohols ab und fügt zum Rückstand siedendes Wasser. Beim Erkalten scheiden sich 1.05 g (80 pCt. der Theorie) Diaminodiphenazon in braunen Krystallen aus.

Dieselben werden sehr fein gepulvert und aus sehr viel siedendem Xylol, worin sie auch in der Siedehitze sehr schwer löslich sind, umkrystallisirt. Man erhält so hübsche, dunkelgelbe Kryställchen, die bei 265° schmelzen. Dieselben sind identisch mit der von Täuber[1]) bereits dargestellten Substanz. Sie lösen sich leicht in Alkohol mit gelbrother Farbe, sehr schwer in Benzol, fast garnicht in Aether. Concentrirte Säuren nehmen dieselben mit gelbrother Farbe auf. Die Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser roth. Eisessig löst mit rothvioletter Farbe.

0.1018 g Sbst.: 24.2 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{12}H_{10}N_4$. Ber. N 26.61. Gef. N 26.66.

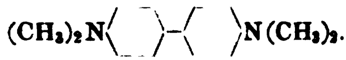
Für die Herstellung von Tetramethyldiaminodiphenazon sowie dessen Oxyd, diente uns Tetramethylbenzidin als Ausgangsmaterial. Dasselbe wurde nach der von Michler und Pattinson[2]) aufgefundenen Methode gewonnen unter Benutzung der von Rosenthal angegebenen[3]) Modification.

[1]) Diese Berichte 24, 3087 [1891].

[2]) Diese Berichte 14, 2162 [1881].

[3]) D. R.-P. No. 127199; Centralbl. 1902 [1], 83.

4.4'-Tetramethyldiamino-biphenyl,



Von den zahlreichen Versuchen, die wir angestellt haben, um das Dimethylanilin durch Oxydation mit Schwefelsäure möglichst vollständig in Tetramethyldiaminobiphenyl überzuführen, gab uns der Folgende die besten Ausbeuten.

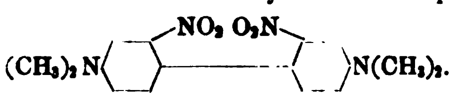
In einem Erlenmeyer von 100 ccm Inhalt werden 30 g Dimethylanilin, 130 g concentrirte Schwefelsäure und 1 g Terpentinöl im Oelbade unter häufigem Umrühren auf 190 – 200° erhitzt. Die Reaction muss fortwährend überwacht werden, da in Folge der Entwickelung von schwefliger Säure und Wasserdampf sehr oft ein starkes Schäumen der Masse eintritt. Nach ungefähr 4 – 5-stündigem Erwärmen ist die Umsetzung gewöhnlich beendet. Man giesst die braune Masse auf Eis, neutralisirt mit Ammoniak und treibt, wenn nothwendig, geringe Mengen unverbrauchten Dimethylanilins mit Dampf über. Das zurückbleibende, grau gefärbte Tetramethylbenzidin wird abgesaugt, mit siedendem Wasser gut ausgewaschen und schliesslich getrocknet (28 g). Das Rohproduct wird durch Krystallisation aus siedendem Benzol oder Chloroform gereinigt. Man erhält es in Form von schwach braun gefärbten Blättchen, die gegen 187° schmelzen (21 g) und die für die weitere Nitrirung rein genug sind.

Durch nochmalige Krystallisation aus Benzol wird es völlig rein und farblos; es schmilzt dann bei 197°.

0.0942 g Sbst.: 10.1 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$. Ber. N 11.79. Gef. N 11.38.

2.2'-Dinitro-4.4'-tetramethyldiamino-biphenyl,



15 g Tetramethyldiaminobiphenyl werden in 300 ccm englischer Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur ein Gemisch von 12.5 g 63-procentiger Salpetersäure und 60 ccm englischer Schwefelsäure langsam unter stetigem Rühren hinzugegeben. Das braune Reactionsgemisch lässt man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei es sich dunkelroth färbt. Man giesst es dann auf Eis, neutralisirt bei möglichst niederer Temperatur mit Ammoniak und erhitzt hierauf zum Sieden, wobei das anfangs flockig ausgeschiedene rothe Nitrirungsproduct krystallinische Structur annimmt und sich sehr leicht filtriren und mit heissem Wasser auswaschen lässt. Es bildet nach dem Trocknen ein hellrothes Pulver, das bei 224° schmilzt. (Ausbeute 20.7 g = 99 pCt. der Theorie.)

Für die Analyse wurde ein Theil aus Xylol oder Eisessig umkrystallisirt. Man erhält hierbei das Dinitrotetramethyldiaminobiphenyl in schönen, granatrothen, bei 229.5° schmelzenden Nadeln, die sich

bei wenig höherer Temperatur zersetzen. (Epstein[1]) giebt den Schmelzpunkt zu 231° an).

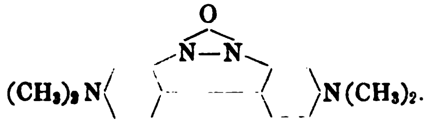
0.2610 g Sbst.: 0.5534 g CO_2, 0.1226 g H_2O. — 0.1010 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{16}H_{18}O_4N_4$. Ber. C 58.18, H 5.45, N 16.97.
Gef. » 57.83, » 5.22, » 17.13.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn, schwer löslich in Alkohol und Benzol. Chloroform und Pyridin nehmen dieselbe leicht auf. Die Lösungen sind orangegelb gefärbt.

Es ist bereits ein Dinitrotetramethyldiaminobiphenyl von Michler und Pattinson[2]) durch Behandeln von Tetramethylbenzidin mit Salzsäure und Natriumnitrit erhalten worden, das bei 188° schmilzt. Dasselbe ist sicher verschieden von unserer Substanz. Die Stellung der Nitrogruppen in dem bei 229.5° schmelzenden Derivat ist durch die Ueberführung in ein Diphenazonderivat bewiesen.

3.8-Tetramethyldiamino-diphenazonoxyd,



Zu einer Lösung von 6 g krystallisirtem Schwefelnatrium in der gleichen Menge Wasser fügt man 1 g fein gepulvertes Dinitrotetramethyldiaminobiphenyl und 5 ccm Alkohol hinzu und erhitzt unter Rückfluss zum Sieden. Alsbald tritt eine heftige Reaction ein, wobei sich das Nitroderivat völlig mit carminrother Farbe löst. Nach halbstündigem Erhitzen verdünnt man die Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser, wobei sich das Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd als rothes Pulver ausscheidet, das filtrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet wird (0.77 g = 90 pCt. der Theorie).

Das Rohproduct schmilzt bei 235°; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es carminrothe, centrisch gruppirte, bei 242° schmelzende Nadeln. Dieselben sind in Aether und Ligroïn unlöslich, siedendes Wasser nimmt Spuren davon auf. Benzol und Alkohol lösen besonders in der Siedehitze reichliche Mengen. In Chloroform ist die Substanz sehr löslich. Die Lösungen sind gelbroth gefärbt. Eisessig löst mit violetrother Farbe, auf Wasserzusatz scheidet sich die Substanz wieder aus. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orangeroth.

0.1934 g Sbst.: 0.4782 g CO_2, 0.1097 g H_2O. — 0.1257 g Sbst.: 21.5 ccm N (17°, 736 mm).

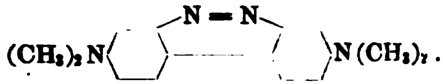
$C_{16}H_{18}ON_4$. Ber. C 68.09, H 6.38, N 19.85.
Gef. » 67.43, » 6.32, » 19.21.

---

[1]) D. R.-P. No. 126125; Centralbl. 1901 [2], 1375.

[2]) Diese Berichte 17, 118 [1884].

3.8-Tetramethyldiamino-diphenazon,



Dieses Derivat wurde sowohl durch saure, als auch durch elektrolytische Reduction des entsprechenden Phenazonoxydes gewonnen. Es entsteht ferner durch elektrolytische Reduction des Dinitrotetramethyldiaminobiphenyls.

I. Aus Dinitro-tetramethyldiamino-biphenyl.

2.3 g reines, fein gepulvertes Nitroderivat und 2 g Natriumacetat werden mit 160 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt, in das Elektrolysirgefäss gegossen und der Strom eingeschaltet. Da der grösste Theil des Nitroproductes ungelöst bleibt, so muss die Kathodenflüssigkeit stets im gelinden Sieden erhalten werden, damit sich die zu reducirende Substanz nicht am Boden des Becherglases ansammelt. Die Stromdichte beträgt 3—4 Amp. bei 250 qcm einseitiger Kathodenoberfläche. Bei grösserer Stromdichte war stets Wasserstoffentwickelung bemerkbar. Die gelbrothe Kathodenflüssigkeit färbt sich dunkelroth, das Nitroderivat geht allmählich in Lösung, und ein schwacher Dimethylamingeruch macht sich bemerkbar. Nachdem etwas mehr als die berechnete Strommenge eingeleitet ist, wird die rothe Lösung durch Filtration von geringen Mengen unangegriffenem Dinitrotetramethylbenzidin getrennt und stark concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt das Tetramethyldiaminodiphenazon in dunkelrothen Kryställchen aus (1.25 g), die aus Xylol umkrystallisirt werden. Man erhält dann prächtige, seidenglänzende, rothe Nädelchen (1.05 = 56 pCt. der Theorie), die bei 270° schmelzen.

0.1868 g Sbst.: 0.4962 g CO_2, 0.1148 g H_2O. — 0.1185 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 726 mm).

$C_{16}H_{18}N_4$. Ber. C 72.18, H 6.78, N 21.05.
Gef. » 72.44, » 6.82, » 20.95.

Da man in Folge der geringen Löslichkeit des Dinitrobenzidins in Alkohol nur mit geringer Stromdichte arbeiten kann, so versuchten wir die Reduction in Pyridinlösung auszuführen. Das hierbei gewonnene Product schmolz aber bei 215° und bestand der Hauptsache nach aus unreinem Ausgangsmaterial.

Das Tetramethyldiaminodiphenazon ist in Wasser und Ligroïn unlöslich; sehr schwer in Aether, leichter in Alkohol und Benzol und spielend leicht in Chloroform. Die Lösungsfarbe ist gelbroth. Die Lösung in Eisessig ist schmutziggrün gefärbt und bleibt auf Zusatz von Wasser klar. Concentrirte Säuren lösen mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser prächtig dunkelblau wird.

2) Aus Tetramethyldiamino-diphenazonoxyd.

a) Elektrolytisch.

1.5 g Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd werden in 40 ccm 90-procentigem Alkohol gelöst, 1 g krystallisirtes Natriumacetat hinzugefügt und mit einer Stromstärke von 1—2 Amp. bei einer einseitigen Kathodenoberfläche von 60 qcm reducirt. Nach Durchgang von 1 Amp.-St. findet lebhafte Wasserstoffentwickelung statt. Man unterbricht den Strom, concentrirt die rothe, alkoholische Lösung und fällt das Tetramethyldiaminodiphenazon mit Wasser aus. Man erhält nach dem Absaugen und Trocknen 0.84 g = 60 pCt. der theoretischen Menge, vom Schmp. 268°. Durch Krystallisation aus Xylol wird das Product gereinigt. Es schmilzt dann scharf bei 276° und besitzt genau dieselben Eigenschaften, wie der durch directe Reduction des Dinitrotetramethyldiaminobiphenyls erhaltene Körper.

b) mittels Stannochlorid.

1.5 g Tetramethyldiaminodiphenazonoxyd werden in verdünnter Salzsäure gelöst und eine salzsaure Lösung von 1.8 g Stannochlorid hinzugefügt. Nach einigen Minuten, etwas rascher beim schwachen Erwärmen, färbt sich die anfangs braune Lösung dunkelblau. Durch Zusatz von Wasser scheidet sich ein braunrother Niederschlag aus, der filtrirt und mit Natronlauge zersetzt wird. Nach dem Filtriren, Waschen und Trocknen gewinnt man auf diese Weise 1.06 g (75 pCt. der Theorie) fast reines Phenazonderivat. Durch Krystallisation aus Xylol erhält man das Tetramethyldiaminodiphenazon in schönen, rothen Nadeln, die mit dem auf andere Weise gewonnenen Product in ihren Eigenschaften völlig übereinstimmen. Sie schmelzen bei 276°.

0.1031 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 742 mm).

$C_{16}H_{18}N_4$. Ber. N 21.05. Gef. N 21.19.

Das Chlorhydrat bildet sich leicht, wenn man 1 g Base in reiner, concentrirter Salzsäure auflöst und die gelbgrüne Lösung solange mit heissem Wasser verdünnt, bis sie rein blau geworden ist. Beim Erkalten scheidet sich dann das salzsaure Salz in schwarzblauen Kryställchen ab, die filtrirt und getrocknet werden (1.2 g).

0.2787 g Sbst.: 0.1324 g AgCl.

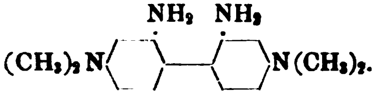
$C_{16}H_{18}N_4.HCl$. Ber. Cl 11.71. Gef. Cl 11.73.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 236°, es ist in Wasser schwer mit grüner, trüber Farbe löslich. Verdünnte Salzsäure löst es leicht mit schöner, dunkelblauer Farbe auf. Die Lösungen in Alkohol und Chloroform sind grün.

Das Nitrat bildet ebenfalls ein dunkelblaues Krystallpulver, das dieselben Eigenschaften wie das Chlorhydrat besitzt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 238°.

Das Dinitrotetramethylbenzidin liefert bei der Reduction mit Stannochlorid und Salzsäure ausschliesslich

2.2'-Diamino-4.4'-tetramethyldiamino-biphenyl,



Zu diesem Zwecke fügt man 8 g Dinitroderivat nach und nach zu einer warmen Lösung von 36 g Stannochlorid in 55 ccm 39-procentiger Salzsäure. Das Nitroproduct löst sich unter lebhafter Reaction auf, und aus der schwach gefärbten Flüssigkeit scheidet sich auf Zusatz von reiner concentrirter Salzsäure das Zinndoppelsalz der neuen Base fast vollständig beim Erkalten aus. Dasselbe wird nach dem Filtriren und Waschen mit verdünnter Salzsäure wieder in Wasser gelöst und durch Eingiessen der Lösung in verdünnte Natronlauge das Diaminotetramethylbenzidin als graue, krystallinische Masse abgeschieden, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. (5.2 g = 80 pCt. der Theorie).

Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn erhält man das Amin in fast farblosen Blättchen, die bei 166° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn und Aether und wird leicht von Alkohol und Benzol aufgenommen. Verdünnte Säuren lösen es leicht auf, die Lösung ist farblos.

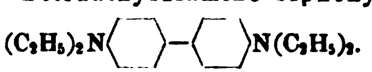
0.1623 g Sbst.: 30.5 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{16}H_{22}N_4$. Ber. N 20.74. Gef. N 21.03.

Das Product dürfte mit der von Michler und Pattinson[1]) hergestellten Substanz wohl kaum identisch sein, da die entsprechenden Nitroderivate verschieden waren.

Verwendet man an Stelle von Tetramethylbenzidin bei den soeben beschriebenen Reactionen das entsprechende Tetraäthyldiaminobiphenyl, so verlaufen die verschiedenen Operationen auf dieselbe Weise. Die Producte sind durchweg leichter löslich und zeigen einen niedereren Schmelzpunkt.

4.4'-Tetraäthyldiamino-biphenyl,



20 g Diäthylanilin, 100 g concentrirte Schwefelsäure, 0.5 g Terpentinöl werden 3 Stunden auf 200—210° erhitzt. Die braunschwarze Schmelze wird nach dem Erkalten mit Eis verdünnt, durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht und das unverbrauchte Diäthylanilin (3 g) mit Dampf abgeblasen. Der dunkel gefärbte Rückstand wird filtrirt, gewaschen, getrocknet und mit Benzol extrahirt. Die Benzollösung hinterlässt beim Verdampfen 13.3 g (85 pCt. der Theorie) reines, bei 86° schmelzendes Tetraäthylbenzidin, das

[1]) Diese Berichte 17, 118 [1884].

identisch ist mit dem von P. W. Hofmann [1]), sowie W. Michler und S. Pattinson [2]) dargestellten Product.

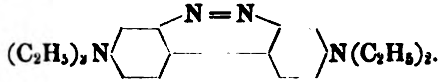
Durch Nitrirung einer Lösung von 8 g Tetraäthylbenzidin in 160 ccm Schwefelsäure mit einem Gemisch von 5.4 g 63-procentiger Salpetersäure und 30 g Schwefelsäure bei 0° gewonnenes 2.2'-Dinitro-4.4'-tetraäthyldiamino-biphenyl bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, rothe, glänzende Nadeln, die bei 132° schmelzen (Eppstein giebt 114° an).

0.1054 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{20}H_{26}N_4O_4$. Ber. N 14.51. Gef. N 14.48.

Das Nitroderivat ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Aether und Ligroïn, leicht in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe.

3.8-Tetraäthyldiamino-diphenazon,



Dasselbe wurde durch elektrolytische Reduction einer siedenden Lösung von 3.2 g Dinitrotetraäthyldiaminobiphenyl, 1 g Natriumacetat in 180 ccm 90-procentigem Alkohol bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf 100 qcm gewonnen. Die Wasserstoffentwickelung beginnt nach der Zuführung von 1.6 Amp.-Stunden, und man unterbricht den Strom nach Durchgang von 2 Amp.-Stunden. Aus der stark concentrirten, alkoholischen Lösung wird das Phenazonderivat durch Zusatz von Wasser gefällt und nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt.

Es bildet glänzende, dunkle Krystalle, die beim Trocknen auf dem Wasserbade roth werden und bei 184° schmelzen (1.33 g = 50 pCt. der Theorie).

0.0980 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 728 mm).

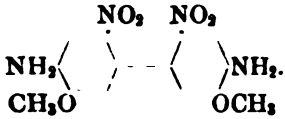
$C_{20}H_{26}N_4$. Ber. N 17.40. Gef. N 17.86.

Das Tetraäthyldiaminodiphenazon ist unlöslich in Wasser und Ligroïn, schwer löslich in Aether und wird von siedendem Alkohol und Benzol leicht mit gelbrother Farbe gelöst. Die Lösung in Eisessig ist grün, concentrirte Säuren lösen mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser blau wird.

Schliesslich zogen wir noch das Dinitrodianisidin in den Kreis unserer Untersuchungen.

[1]) Ann. d. Chem. 115, 366 [1860].
[2]) Diese Berichte 14, 2166 [1881].

4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-6.6'-dinitro-biphenyl[1],



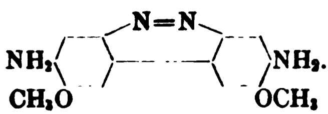
Dasselbe lässt sich, entgegen den Angaben von **Starke**[2]), sehr gut durch directe Nitrirung von Dianisidin mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefel-Säure darstellen, jedoch muss ein grosser Ueberschuss von Schwefelsäure verwendet werden.

10 g Dianisidin werden in 200 ccm Schwefelsäure gelöst und bei -5^0 unter stetem Rühren ein Gemisch von 8.5 g 63-procentiger Salpetersäure und 40 ccm Schwefelsäure hinzugefügt. Man lässt das Nitrirungsgemisch über Nacht stehen, giesst dasselbe dann auf Eis, neutralisirt bei möglichst niedriger Temperatur mit Ammoniak, kocht hierauf auf und filtrirt das Dinitrodianisidin ab. Dasselbe schmilzt nach dem Trocknen bei 200° (11.2 g = 75 pCt. der Theorie) und bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rothe Krystallblättchen, die bei 222° schmelzen und die von **Starke**[1]) angegebenen Eigenschaften besitzen.

0.0992 g Sbst.: 15.1 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_6$. Ber. N 16.77. Gef. N 16.84.

3.8-Diamino-2.9-dimethoxy-diphenazon,



Dasselbe wird am zweckmässigsten durch elektrolytische Reduction der entsprechenden Nitroverbindung gewonnen.

3.65 g Dinitrodianisidin werden in 750 ccm 90-proc. Alkohol gelöst, 1 g Natriumacetat hinzugefügt und bei einer einseitigen Kathodenoberfläche von 220 qcm und einer Stromstärke von 2—3.5 Amp. elektrolysirt. Die gelbe, siedende Flüssigkeit färbt sich allmählich dunkler, und nach Durchgang von 140 Amp.-Min. findet lebhafte Wasserstoffentwickelung statt. Man schickt noch 20 Amp.-Min. bei geringerer Dichte hindurch, filtrirt die heisse alkoholische Lösung und dampft dieselbe auf ein kleines Volumen ein.

Beim Erkalten scheidet sich das Diaminodimethoxydiphenazon als braunes Krystallpulver ab. (1.76 g = 60 pCt. der Theorie.)

Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man die Base völlig rein, in Form dunkelgelber Krystalle, die bei 244° schmelzen.

---

[1]) Die Stellung der Nitrogruppen in 6.6' ist sehr wahrscheinlich, sie könnten eventuell auch in 2.2' stehen.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 59, 220 [1899].

0.1785 g Sbst.: 0.4016 g CO_2, 0.0824 g H_2O. — 0.1087 g Sbst.: 21.1 ccm N (23°, 724 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. C 62.22, H 5.18, N 20.73.
Gef. » 62.30, » 5.21, » 20.80.

Das Diaminodimethoxydiphenazon ist unlöslich in Ligroïn und Aether, etwas löslich in Wasser. Benzol, Alkohol und Chloroform lösen die Substanz besonders in der Siedehitze gut mit gelber Farbe auf. Die Lösung in Eisessig ist gelbroth gefärbt.

Das Chlorhydrat wird durch Auflösen der Base in verdünnter, warmer Salzsäure erhalten. Es scheidet sich dann aus der dunklen, blutrothen Lösung in schönen, rothen, metallisch-glänzenden Kryställchen aus. Dieselben lösen sich in Wasser mit orangegelber Farbe. Das auf diese Weise erhaltene Salz scheint zweisäurig zu sein. Bei 105° verliert es bereits etwas Salzsäure, wodurch die Chlorbestimmung zu niedrige Zahlen gab.

0.3118 g Sbst.: 0.2313 g AgCl.

$C_{14}H_{14}O_2N_2.2HCl$. Ber. Cl 20.73. Gef. Cl 18.35.
$C_{14}H_{14}O_2N_4.HCl$. » » 11.60.

Genf, November 1903. Universitätslaboratorium.

6. R. Chodat und A. Bach: Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle.

VII. Einiges über die chemische Natur der Oxydasen.

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Von der Annahme ausgehend, dass die sogenannten Oxydasen nur leicht oxydable Körper seien, welche den molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen, versuchten wir[1]), die bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Oxydasen intermediär entstehenden Peroxyde näher zu charakterisiren. Beim Behandeln des frischen, oxydasehaltigen Saftes der Lathraea squamaria mit einem reinen Luftstrom unter tropfenweisem Zusatz von 1-procentiger Barytlösung erhielten wir einen Barytniederschlag, welcher nach Auswaschen und Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure die bekannte Hydroperoxydreaction mit Titanschwefelsäure nicht gab, dagegen das Jodkalium-Stärke-Reagens sofort und intensiv bläute. Da, mit dem Griess'schen Reagens geprüft, die schwefelsaure Lösung sich als völlig frei von salpetriger Säure erwies, so drängte sich der Schluss auf, dass die Jodausscheidung aus Jodkalium durch ein substituirtes Hydroperoxyd hervorgerufen war. Ein ähnlicher Versuch mit beim Stehenlassen inactiv gewordenem Lathraea-Saft ergab, was die Jodausscheidung be-

[1]) Diese Berichte 35, 2466 [1902].

trifft, ein vollkommen negatives Resultat. Die Entstehung des Peroxyds war daher anscheinend mit der Anwesenheit von Oxydase im Lathraea-Saft verbunden.

Dieses Ergebniss veranlasste uns, oxydasehaltige (guajacbläuende) Pflanzenobjecte auf ihre Fähigkeit, Jod aus Jodkalium frei zu machen, einer eingehenden Prüfung zu unterziehen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass mit Guajactinctur und Jodkalium-Stärkekleister getränktes Reagenspapier mit frischen Schnitten der Pflanzentheile berührt und die erhaltenen Abdrücke untersucht wurden. In zahlreichen Fällen konnten wir auf diesem Wege constatiren, dass zwischen der Guajacreaction auf Oxydase und der Jodentbindung aus Jodkalium ein strenger Parallelismus bezüglich der relativen Intensität beider Reactionen, sowie der Localisation des oxydirenden Princips besteht.

Durch die Vermittelung der Jodkalium-Stärke-Reaction wurde von uns[1]) weiter der Beweis geführt, dass die Peroxydbildung — insofern dieselbe durch die Jodentbindung aus Jodkalium gekennzeichnet wird — nicht nur im ausgetretenen Safte der Pflanzen, sondern auch in der lebenden Zelle selbst stattfindet. Mit Jodkaliumlösung versetzte Dünnschnitte von oxydasehaltigen Kartoffelknollen zeigten unter dem Mikroskop eine intensive Blaufärbung der im Inneren der Zellen enthaltenen Stärkekörner. Dass die so behandelten Zellen noch am Leben waren, wurde durch nachträgliche Plasmolyseversuche nachgewiesen. Auch hier war der Parallelismus der Guajacreaction auf Oxydase und der Jodausscheidung ein vollkommener. Denn dem Inneren der Kartoffelknollen entnommene Dünnschnitte, welche Guajactinctur nicht bläuten, zeigten auch beim Behandeln mit Jodkaliumlösung unter dem Mikroskop nicht die mindeste Blaufärbung der Stärkekörner. Dass die Zersetzung des Jodkaliums gerade durch die Oxydase und nicht durch einen anderweitigen Bestandtheil der Zelle oder des Pflanzensaftes bewirkt wird, wurde von uns[2]) später dadurch bestätigt, dass wir aus Pilzen (Russula foetens, Lactarius vellereus) eine Oxydase darstellten, welche neben den üblichen Oxydasereactionen auch die Fähigkeit, Jod aus Jodkalium zu entbinden, in hohem Grade besass. Die Identität des guajacbläuenden Princips mit demjenigen, welches Jod aus Jodkalium frei macht, war somit mit voller Bestimmtheit festgestellt.

Neuerdings suchte Aso[3]) zu beweisen, dass das jodentbindende, oxydirende Princip mit den eigentlichen Oxydasen nicht identisch sei.

---

[1]) l. c. 2469. [2]) Diese Berichte 35, 3943 [1902].

[3]) Beihefte z. bot. Centralbl. 15, 208 [1903], und (mit einigen Abänderungen) Bull. Coll. of Agric. Tokyo, 5, 481 [1903].

Er beruft sich dabei auf die von uns[1]) gemachte Beobachtung, dass beim Stehen der Pflanzensäfte oder beim Verwelken der Pflanzen sowohl die Guajacreaction, wie die Jodkalium-Stärke-Reaction allmählich abgeschwächt werden, dass aber dabei Letztere rascher verschwindet als Erstere. Aso folgert daraus, dass die betreffenden oxydirenden Agentien von verschiedener chemischer Natur seien. Er trägt aber hier keine Rechnung der längst bekannten Thatsache, dass die Guajacreaction auf Peroxyde bei weitem empfindlicher ist als die Jodkalium-Stärke-Reaction[2]). Es ist daher kein Wunder, dass diese bereits versagt, wenn jene nur mehr oder weniger abgeschwächt erscheint. Dazu kommt noch, dass beim Stehen der Pflanzensäfte in Folge der Autolyse Körper entstehen können, welche auf Guajacblau ohne Einwirkung sind, während sie Jod leicht addiren und die Empfindlichkeit der Jodstärkereaction noch weiter herabsetzen.

Das von Aso angeführte Argument trifft also nicht zu.

Um seine Ansicht experimentell zu begründen, stellte Aso Versuche mit 6 Pflanzensäften an und erhielt dabei die Guajacreaction, nicht aber die Jodstärkereaction. Berücksichtigt man die oben erwähnten Eigenschaften der betreffenden Reagentien, so wird der von Aso gemachte Befund nicht unerwartet erscheinen, um so weniger, als das Verschwinden der Jodstärkereaction im Safte zahlreicher Pflanzen (Phanaerogamen), welche im frischen Zustande diese Reaction in sehr ausgeprägter Weise zeigen, von uns bereits in der II. Mittheilung eingehend besprochen worden ist.

Aso versuchte auch, die chemische Natur des jodentbindenden Princips näher zu ermitteln. Durch Extraction von Knospen der Sagittaria sagittifolia mit heissem Wasser erhielt er eine Flüssigkeit, welche sowohl die Guajacreaction, wie die Jodkalium-Stärkereaction gab. Da nach Erhitzen Letztere nicht verschwand, so vermuthete Aso, dass die Jodentbindung durch ein Nitrit bedingt war, und konnte in der That mit dem Griess'schen Reagens die Anwesenheit von Salpetrigsäure nachweisen. Er meint, dass auch in anderen Pflanzen die Jodentbindung durch diese Säure bewirkt wird.

Wir wiederholten Aso's Versuch mit den Sagittaria-Knospen und fanden, dass seine Angabe insofern richtig ist, als nach kurzem Erhitzen das wässrige Extract Jodkalium noch merkbar zersetzt. Wird es aber 3—4 Minuten zum Sieden erhitzt, so verliert es vollständig seine Fähigkeit, Jodkalium zu zersetzen. Der von uns erhaltene wässrige Auszug war röthlich-braun und für die directe Ausführung der Griess'schen Reaction unbrauchbar. Durch Versetzen

[1]) Diese Berichte 35, 2468 [1902].

[2]) Em. Schöne, Zeitschr. für analyt. Chem. 1893, 137.

mit basischem Bleiacetat konnte die Flüssigkeit entfärbt werden. Sie gab aber in diesem Zustande weder die Jodstärkereaction, noch die Griess'sche Reaction. Der anfangs ziemlich active Auszug verlor nach 24-stündigem Stehen seine oxydirenden Eigenschaften gegenüber der Guajactinctur und dem Jodkalium-Stärkekleister, was ebenfalls gegen das Vorhandensein eines Nitrites spricht.

Aso untersuchte auch den aus den Knollen der Sagittaria sagittifolia gewonnenen Saft und fand, dass derselbe völlig nitritfrei war. Hätte er die Knollen nach der von uns angewandten Methode weiter geprüft, so hätte er sich überzeugen können, dass dieselben — trotz der Abwesenheit von Nitriten — die Fähigkeit besitzen, Jod aus Jodkalium frei zu machen. Berührt man nämlich mit einem frischen Schnitt der Sagittariaknolle ein Jodkalium-Stärke-Papier, so entsteht nach kurzer Zeit auf der berührten Stelle ein blauvioletter Ring, welcher den peripherischen Zellschichten der Knolle entspricht. Auf mit Guajactinctur getränktem Papier erhält man in ähnlicher Weise einen tiefblauen, auf mit m-Phenylendiamin getränktem Papier einen prachtvollen blauen Ring. Alle drei Abdrücke decken sich vollständig mit einander, was wiederum auf die Localisation des oxydirenden Princips in denselben peripherischen Zellschichten deutet.

Zu der Annahme, dass die Zersetzung des Jodkaliums durch ein Agens bewirkt wird, welches von den Oxydasen verschieden ist, liegt also keinerlei Veranlassung vor. Will man nun die Jodentbindung der salpetrigen Säure zuschreiben, wie es Aso thut, so kann man nicht umhin, sämmtliche durch die Oxydasen hervorgerufenen Oxydationserscheinungen ebenfalls auf die Anwesenheit dieser Säure zurückzuführen. Denn das Verhalten der Salpetrigsäure ist — bei den hier in Betracht kommenden Oxydationserscheinungen — demjenigen der Oxydasen in qualitativer und quantitativer Hinsicht auffallend ähnlich.

Dass die üblichen Reagentien auf Oxydasen — Guajactinctur, Pyrogallol u. s. w. — durch Salpetrigsäure in derselben Richtung wie durch Oxydasen oxydirt werden, ist längst bekannt. Es war aber von Interesse, durch quantitative Versuche festzustellen, in wie weit diese Säure bei der Oxydation des Pyrogallols, wie die Oxydasen, als sauerstoffübertragendes Agens fungiren kann.

Die von uns angestellten Versuche wurden in 3 Apparaten, wie in der IV. Mittheilung[1]) beschrieben, gleichzeitig ausgeführt. Die Apparate wurden mit gleichen Mengen einer 10-procentigen Pyrogallollösung, wachsenden Mengen einer Kaliumnitritlösung von bekanntem Gehalt in Salpetrigsäure und den berechneten Mengen verdünnter Essigsäure beschickt und das Volumen der Gemische mit Wasser auf 30 ccm gebracht.

---

[1]) Diese Berichte 36, 604 [1903].

Apparat A erhielt 1 g Pyrogallol, 2.5 mg Salpetrigsäure, 30 ccm Wasser.
» B » 1 » » 5.0 » » 30 » »
» C » 1 » » 7.5 » » 30 » »

Die Versuche wurden unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt, und der absorbirte Sauerstoff auf den Gasburetten gleichzeitig abgelesen. Wir erhielten dabei folgende Zahlen:

Absorbirter Sauerstoff.

	A	B	C	
Nach 1 Stunde . .	0.4 ccm	1.0 ccm	1.8 ccm	Temperatur 16.5°
» 2 Stunden . .	1.0 »	2.2 »	3.4 »	—
» 3 » . .	1.6 »	3.2 »	5.2 »	—
» 24 » . .	4.4 »	6.2 »	7.6 »	Temperatur 16.7°
» 48 » . .	8.6 »	9.8 »	11.6 »	» 16.3°

(nicht reducirt).

Zum Vergleich wurden ähnliche Oxydationsversuche mit wechselnden Mengen einer möglichst reinen Oxydaselösung ausgeführt. Die angewandten Oxydasemengen standen, wie es bei der salpetrigen Säure der Fall war, im Verhältnisse A:B:C = 1:2:3.

Absorbirter Sauerstoff

	A.	B.	C.	
Nach 1 Stunde .	1.6 ccm	2.6 ccm	4.4 ccm	Temperatur 16°
» 2 Stunden . .	2.6 »	3.8 »	5.6 »	—
» 3 » . .	3.4 »	5.0 »	7.2 »	—
» 24 » . .	5.8 »	8.4 »	10.4 »	Temperatur 16.5°
» 48 » . .	7.1 »	9.8 »	14.4 »	» 16.5°

(nicht reducirt).

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in passender Verdünnung[1]) die salpetrige Säure sich bei der Oxydation des Pyrogallols genau wie eine Oxydase verhält. Berücksichtigt man nur die nach 24 und 48 Stunden absorbirten Sauerstoffmengen, so ergiebt sich sogar, dass dieselben der Quadratwurzel aus den angewandten Mengen der salpetrigen Säure fast genau proportional sind, ein Verhältniss, welches als charakteristisch für die Wirkungsweise der Fermente gilt. Bei der Oxydation des Pyrogallols durch Oxydase ist diese Proportionalität gerade weniger deutlich. Zieht man noch in Betracht, dass in beiden Fällen dasselbe Oxydationsproduct — das Purpurogallin — erhalten wird, und dass die wichtigsten, die Oxydasewirkung illustrirenden, quantitativen Versuche mit Pyrogallol ausgeführt wurden, so erscheint als a priori nicht ausgeschlossen, dass die salpetrige Säure oder eine der Nitrosylschwefelsäure analoge Verbindung das active

[1]) In weniger verdünnten Lösungen von salpetriger Säure tritt nach rascher Sauerstoffabsorption beträchtliche Gasentwickelung ein, sehr wahrscheinlich in Folge der jüngst von C. Oppenheimer (diese Berichte 36, 1744 [1903]) beobachteten Reduction des Stickstoffoxyds zu Stickstoffoxydul durch das Pyrogallol.

Princip der Oxydase ist. Natürlich dürfte auch hier die von uns vertretene Peroxydtheorie der freiwilligen Oxydation sich geltend machen. Denn es kann kaum bezweifelt werden, dass bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf Stickstoffoxyd — den sauerstoffübertragenden Rest der salpetrigen Säure — zuerst nicht Stickstoffdioxyd, sondern ein Peroxyd von etwa folgender Zusammensetzung entsteht:

$$2\,NO + O_2 = ON.O.O.NO.$$

Ist eine oxydirbare Substanz (Acceptor) vorhanden, so wird das intermediär entstehende Peroxyd sofort zu Salpetrigsäureanhydrid und dann weiter zu Stickstoffoxyd reducirt. Im entgegengesetzten Falle erleidet es eine intramolekulare Oxydation und zerfällt in zwei Moleküle Stickstoffdioxyd:

$$ON.O.O.NO = 2\,NO_2.$$

Die auffallende Aehnlichkeit der Wirkungsweise der salpetrigen Säure mit derjenigen der Oxydasen veranlasste uns, die reinsten unserer Oxydasepräparate auf die Anwesenheit von salpetriger Säure sorgfältigst zu prüfen.

0.03 g eines fast vollkommen weissen, sehr activen Oxydasepräparates aus Lactarius vellereus wurden in 30 ccm Wasser gelöst, und in einem Antheil der klaren Lösung wurde die Oxydase durch Erhitzen im siedenden Wasserbade zerstört. Die nicht erhitzten und die erhitzten Oxydaselösungen wurden dann mit verschiedenen Reagentien unter gleichen Bedingungen geprüft. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Reagentien	Nicht erhitzte Oxydaselösung	Erhitzte Oxydaselösung
Guajac-Emulsion	Sofortige intensive Blaufärbung	Farblos
Jodkalium-Stärkekleister [1]	Nach 2 Min. deutlich violet, dann allmählich tiefblau	Farblos ebenso nach 24 Stunden
Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure	Farblos	Farblos
m-Phenylendiamin in sehr schwacher Essigsäure gelöst	Zuerst violet, dann prachtvoll blau	Wie das Reagens selbst
m-Phenylendiamin in Gegenwart von Schwefelsäure, nach Griess	Wie das Reagens selbst	Wie das Reagens selbst
α-Naphtylamin-Sulfanilsäure in verdünnter Essigsäure	Dunkel blauviolet	Schwach orangegelb.

[1]) Aso (l. c. 210) giebt an, dass gereinigte Oxydase die Fähigkeit nicht mehr besitzt, Jod aus Jodkalium frei zu machen. Diese Angabe ist vielleicht für die wenig haltbaren Phanärogamenoxydasen, nicht aber für die sehr beständigen Pilzoxydasen richtig.

Das Ausbleiben der so empfindlichen Reactionen auf Nitrite mit dem Diphenylamin und den beiden Griess'schen Reagentien zeigt in entschiedenster Weise, dass das von uns untersuchte Oxydasepräparat völlig frei von salpetriger Säure war. Trotz der überraschenden Aehnlichkeit der Wirkungsweise ist also das active Princip der Oxydase mit der salpetrigen Säure nicht identisch. Charakteristisch für die Oxydasewirkung ist weiter die Bildung eines schönen Blaufarbstoffes aus *m*-Phenylendiamin in Gegenwart von verdünnter Essigsäure. Derselbe Farbstoff entsteht auch bei der Einwirkung von Hydroperoxyd und Peroxydase auf *m*-Phenylendiamin, während andere Oxydationsmittel dasselbe zu einem braungelben Farbstoff oxydiren[1]). Diese Beobachtung bestätigt nochmals die von uns[2]) festgestellte Gleichwerthigkeit der Systeme Peroxydase + Oxygenase und Peroxydase + Hydroperoxyd.

Bezüglich der näheren chemischen Natur der Oxydationsfermente sind wir noch leider in voller Dunkelheit. Die activsten der von uns dargestellten Oxydase- und Oxygenase-Präparate geben nur äusserst schwache, kaum als deutlich zu bezeichnende Eiweissreactionen; sie enthalten dagegen reichliche Mengen von gummiartigen Substanzen. Dass die reineren Peroxydasepräparate die Eiweissreactionen nicht geben, ist bereits in der IV. Mittheilung[3]) erwähnt worden. Die Eiweissnatur der Oxydationsfermente ist daher für uns noch sehr fraglich.

Unsere bisherigen Erfahrungen stimmen also mit den über die Natur der Oxydationsfermente — insbesondere der thierischen Oxydationsfermente — herrschenden Ansichten nicht überein. So hält z. B. Spitzer[4]) die Oxydationsfermente für Nucleoproteïde und zieht aus dieser Voraussetzung sehr weitgehende Schlussfolgerungen bezüglich der Bedeutung der Kernsubstanz der Zelle für die in Letzterer sich abspielenden Oxydationsprocesse. Die interessante Ansicht von Spitzer scheint uns aber auf einer ziemlich mangelhaften experimentalen Grundlage zu beruhen, da die Nucleoproteïdnatur seiner Oxydationsfermente keineswegs als bewiesen anzusehen ist. Das Substrat der Fermente hängt ausschliesslich von der Natur der angewandten Materialien und der Darstellungsweise ab. Die Spitzer'schen Oxydationsfermente wurden aus Lösungen, welche reichlich Nucleoproteïde enthielten, gewonnen und wiesen daher die Eigenschaften der Nucleoproteïde auf, während bei den aus Pilzen dargestellten Oxydasepräparaten das

[1]) In Abwesenheit von Peroxydase wird *m*-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung durch Hydroperoxyd nur äusserst langsam angegriffen; in Gegenwart von Ferrosulfat entsteht ein braungelber Farbstoff.

[2]) Diese Berichte 36, 606 [1903]. [3]) Diese Berichte 36, 600 [1903].

[4]) Pflüger's Archiv 67, 615 [1897].

active Princip von gummiartigen Stoffen festgehalten wird und mit denselben aufgelöst und ausgefällt werden kann. Unwillkürlich denkt man hier an eine Analogie mit den radioactiven Substanzen, welche ebenfalls an inerten Stoffen, wie Baryumsulfat, Bleichlorid u. s. w., haften. Nun ist es kaum nöthig hervorzuheben, dass es bei den Fermenten ebensowenig, wie bei den radioactiven Substanzen, zulässig ist, die chemische Natur des Substrates auf das active Princip selbst ohne weiteres zu übertragen.

Genf. Pflanzenchemisches Laborat. des Botanischen Institutes.

---

7. A. Rising: Ueber die Methyl- und Aethyl-Aether des *p*-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen.

(Eingegangen am 16. December 1903.)

Mit Studien über die Reductionsproducte der Nitroanisole und Nitrophenetole beschäftigt, veranlassen mich die Untersuchungen von Th. Rotarski[1]) über die Schmelzerscheinungen des *p*-Azoxyanisols zu einer kurzen Mittheilung, durch welche die Widerlegung der von Rotarski gezogenen Schlüsse durch Schenck und Eichwald[2]) in Bezug auf die Hypothese der flüssigen Krystalle bestätigt werden soll.

p-Anisol-hydroxylamin (*p*-Methoxyphenyl-hydroxylamin).

Die Darstellung dieser Base aus *p*-Nitroanisol erfordert in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit noch genauere Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen als die der schon bekannten, von Bamberger und seinen Schülern dargestellten Arylhydroxylamine.

15.3 g *p*-Nitroanisol werden in 60 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 2 g Salmiak in 50 ccm Wasser gemischt. Die Mischung wird auf 65° erwärmt und im Verlauf von 2 Minuten mit 15 g Zinkstaub versetzt, dann noch 3 Minuten bei 65° geschüttelt, schnell abgesaugt und mit ca. 50 ccm heissem Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird in einer Kältemischung abgekühlt, die hierdurch entstandene Abscheidung abgesaugt und auf der Filterplatte mit Benzol gewaschen, bis der Rückstand rein weiss erscheint. Dieser stellt reines *p*-Anisolhydroxylamin in einer Ausbeute von ca. 50 pCt. der Theorie dar. Das alkoholische Filtrat enthält, neben unverändertem *p*-Nitroanisol und *p*-Anisidin, sehr wenig *p*-Anisolhydroxylamin; die

[1]) Diese Berichte 36, 3158 [1903]. [2]) Diese Berichte 36, 3873 [1903].

Benzollösung enthält *p*-Nitroanisol, sowie *p*-Azoxy- und *p*-Azoanisol, aber fast kein *p*-Anisolhydroxylamin.

Durch kleinere Abweichungen von dieser Darstellungsmethode, z. B. durch längere Reductionsdauer oder höhere Temperatur, bekam ich immer statt Anisolhydroxylamin grössere Mengen eines aus der alkoholisch-wässrigen Lösung in Form gelber Krystallnadeln sich abscheidenden Körpers, welcher die Löslichkeitsverhältnisse des Azoxyanisols zeigte, dessen Schmelzpunkt aber bei 138—140° lag. Da dieser durch Umkrystallisiren aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur unbedeutend verändert wurde, obgleich ich Grund hatte anzunehmen, dass ein Gemisch von *p*-Azoxy- und *p*-Azo-Anisol vorlag, so versuchte ich, durch Anwendung von concentrirter Salzsäure, die Schmidt und Möhlau[1]) zur Trennung von *o*-Azo- und *o*-Azoxy-Phenetol empfohlen haben, die beiden Körper von einander zu isoliren. Durch wiederholtes Auskochen mit 30-procentiger, wässriger Salzsäure bekam ich schliesslich als unlöslichen Rückstand *p*-Azoxyanisol vom Schmp. 118.6°, Klärungspunkt 134.8° (Bad auf 106° vorgewärmt, Quecksilber bis 100° im Bade). In der heissen, tiefrothen Lösung befand sich das *p*-Azoanisol, welches beim Abkühlen auskrystallisirte, in Form von langen, dunkelrothen Fäden (Chlorhydrat?), die, auf dem Filzfilter gesammelt und mit Wasser nachgewaschen, die gelbe Farbe des *p*-Azoanisols wieder annahmen. Der Schmelzpunkt lag bei 158°.

Das *p*-Anisolhydroxylamin stellt atlasglänzende, weisse Schuppen oder flache Nadeln dar. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 98° und ist sehr abhängig von uncontrollirbaren Umständen. Bei einigem Erwärmen bei der Temperatur des Schmelzpunktes erstarrt das Geschmolzene wieder theilweise, um bei weiterem Erhitzen wieder klar zu schmelzen unter Entweichen von Gas (Wasserdampf?).

0.1030 g Sbst.: 9.6 ccm N (16.5°, 724 mm).

Ber. N 10.07. Gef. N 10.31.

Löslichkeit: Wasser kalt schwer, beim Erwärmen tritt sofort Zersetzung ein (es wurden *p*-Nitroso- und *p*-Azoxy-Anisol isolirt). Alkohol ziemlich leicht. Aether bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht, unter 0° sehr schwer. Benzol kalt schwer, warm ziemlich leicht. Petroläther schwer.

p-Nitroso-anisol.

Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man eine frisch bereitete, alkoholische Lösung von *p*-Anisolhydroxylamin (1 + 10) unter Umrühren in eine mit Eisstücken abgekühlte Lösung der berechneten Menge Eisenchlorid einlaufen. Es entsteht sofort eine hellgrüne Fällung,

[1]) Beilstein, 3. Aufl., IV, 1342.

die man absaugt, mit kaltem Wasser nachwäscht und bei ca. 10° auf Thon trocknet Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 20—21° und ist durch Umkrystallisation aus Petroläther oder durch Destillation mit Wasserdampf leicht in ganz reinem Zustande zu bekommen. Der Schmelzpunkt des reinen *p*-Nitrosoanisols liegt bei 23°. Der von Baeyer und Knorr[1]) angegebene Schmelzpunkt (32—34°) für ein aus *p*-Anisidin durch Oxydation mit Caro'scher Säure erhaltenes *p*-Nitrosoanisol bezieht sich, wie die Verfasser angaben, auf ein mit *p*-Nitroanisol stark verunreinigtes Präparat. Das reine *p*-Nitrosoanisol ist ziemlich beständig und war nach 14-tägigem Aufbewahren in einer Flasche ohne Verschluss noch unverändert.

0.1954 g Sbst.: 17.4 ccm N (8°, 741 mm).

Ber. N 10.22. Gef. N 10.48.

Der Reinheitsgrad wird ferner noch durch die Thatsache bestätigt, dass ich beim Vermischen alkoholischer Lösungen der theoretischen Mengen von *p*-Nitrosoanisol und *p*-Anisolhydroxylamin quantitative Ausbeuten von *p*-Azoxyanisol erzielte. Dieses blieb beim Kochen mit 30-procentiger Salzsäure unverändert, ohne der Salzsäure eine rothe Farbe zu verleihen. Nach Umkrystallisation aus Alkohol schmolz die Verbindung constant bei 118.6° unter der von Gattermann[2]) beschriebenen Erscheinung, d. h. der Körper bildete eine trübe Schmelze, die erst bei 134.8° klar wurde. Bei wiederholter Umkrystallisation aus Aethylalkohol, Amylalkohol oder Benzol blieb der Schmelzpunkt unverändert, ebenso war der Schmelzpunkt des Destillationsrückstandes nach dem Behandeln des Präparates mit überhitztem Wasserdampf ganz unverändert.

p-Phenetol-hydroxylamin (*p*-Aethoxyphenyl-hydroxylamin).

Die Darstellung dieser Base geschieht auf die gleiche Art und Weise wie diejenige des *p*-Anisolhydroxylamins. Aus 0.1 Mol. (= 16.7 g) *p*-Nitrophenetol wurden 7.6 g (ca. 50 pCt. der Theorie) *p*-Phenetolhydroxylamin erhalten. Auch bei dieser Darstellung müssen die Versuchsbedingungen genau eingehalten werden, da im anderen Falle statt *p*-Phenetolhydroxylamin eine Mischung von *p*-Azo- und *p*-Azoxy-Phenetol neben *p*-Phenetidin resultirt.

Frisch dargestellt, bildet das *p*-Phenetolhydroxylamin rein weisse, atlasglänzende Schuppen, deren Schmelzpunkt bei 91.5—92° liegt. (Bad auf 75° vorgewärmt.) Der Schmelzpunkt ist aber (wenn auch nicht in dem Maasse wie bei *p*-Anisolhydroxylamin) sehr von der Erhitzungsart abhängig. Das *p*-Phenetolhydroxylamin ist äusserst leicht zersetzlich und kann nur einige Stunden unverändert aufbewahrt

[1]) Diese Berichte 35, 3085 [1902]. [2]) Diese Berichte 23, 1740 [1890].

werden. Ein nicht zu stark zersetztes Product lässt sich aber wieder durch Umkrystallisiren aus Aether reinigen.

0.1010 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 709 mm).

Ber. N 9.15. Gef. N 9.23.

Die Löslichkeit des *p*-Phenetolhydroxylamins in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther ist der des *p*-Anisolhydroxylamins fast gleich. Durch Oxydation mit Eisenchlorid in der für *p*-Anisolhydroxylamin angegebenen Weise bekommt man in fast quantitativer Ausbeute

p-Nitroso-phenetol,

welches, aus Petroläther umkrystallisirt, grosse, blaugrüne, ziemlich beständige Krystallprismen vom Schmp. 33—34° bildet. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn leicht löslich, in Wasser fast unlöslich, in Petroläther bei gewöhnlicher Temperatur leicht, unter 0° aber ziemlich schwer löslich.

0.1653 g Sbst.: 13.5 ccm N (14°, 740 mm).

Ber. N 9.27. Gef. N 9.33.

Aequimolekulare Mengen von *p*-Nitrosophenetol und *p*-Phenetolhydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, geben sofort in quantitativer Ausbeute und voller Reinheit *p*-Azoxyphenetol, welches wie das *p*-Azoxyanisol beim Behandeln mit siedender, 30-procentiger Salzsäure ganz intact bleibt, während die kleinsten Mengen absichtlich zugegebenen *p*-Azophenetols die Säure tief roth färben. Besonders empfindlich wird die Reaction auf *p*-Azophenetol, wenn man statt der wässrigen Salzsäure, in welcher sich das *p*-Azophenetol schwierig löst, alkoholische Salzsäure anwendet. Der Schmelzpunkt des *p*-Azoxyphenetols wurde sehr genau controllirt und dabei die Angaben von Gattermann[1]) in der Hauptsache bestätigt (Gattermann giebt den Schmp. 134° und den Klärungspunkt 165° an).

Sowohl das Rohproduct, wie das aus Alkohol zweimal umkrystallisirte, dann mit heisser, alkoholischer Salzsäure behandelte und endlich aus Amylalkohol wieder umkrystallisirte Präparat zeigte den Schmp. 137.4—137.9° und den Klärungspunkt 168—168.5°.

Das Schmelzbad war auf 125° vorgewärmt und das Quecksilber steckte bis 100° im Bade.

Schliesslich habe ich auch das in Blättchen krystallisirende *p,p*-Anisol-azoxy-phenetol aus *p*-Phenetolhydroxylamin und *p*-Nitrosoanisol in reinem Zustande erhalten. Auch in diesem Fall konnte ich die von Gattermann[1]) beschriebene und von Lehmann mit Hülfe

---

[1]) Diese Berichte 23, 1742 [1890].

der Hypothese der flüssigen Krystalle erklärte Erscheinung bestätigen. Ich fand aber sowohl den Schmelzpunkt wie den Klärungspunkt bedeutend höher liegend als Gattermann angegeben hat, was wohl darauf beruht, dass die Gattermann'sche Substanz, die in Mischung mit Azoxyanisol gewonnen wurde, nicht ganz von dieser Verbindung bei der Behandlung mit Alkohol getrennt werden konnte, während die von mir dargestellte Substanz schon als Rohproduct ganz rein vorlag. Sie löste sich in alkoholischer Salzsäure, ohne diese roth zu färben.

Das Rohproduct schmolz bei 93.5—94°. Denselben Schmelzpunkt zeigte die Substanz nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und auch nach dem Behandeln mit alkoholischer Salzsäure. Der Klärungspunkt lag in allen drei Fällen bei 149.6° (Bad auf 70° vorgewärmt).

Im December 1903. Wissenschaftliches Laboratorium der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel.

---

8. Hans und Astrid Euler: Ueber α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester und Derivate desselben.

(Eingegangen am 16. December 1903.)

Seit der vor kurzem erschienenen Mittheilung unserer Untersuchung »Ueber die Einwirkung von Amylnitrit auf β-Aminocrotonsäureester«[1]) haben wir einige Versuche angestellt, um zwischen den beiden, von uns erwähnten Constitutionsmöglichkeiten der besprochenen Körper entscheiden zu können.

Aus dem l. c. zuerst erwähnten Ammoniumsalz wurde mit salpetriger Säure ein Körper erhalten, welcher die gleiche Zusammensetzung, $C_6H_9NO_4$, wie der Isonitrosoacetessigester besitzt.

Indem wir nun die Identität dieses Körpers mit V. Meyer's Isonitrosoacetessigester feststellen konnten, glauben wir damit einen einwandfreien Constitutionsbeweis für die studirte, merkwürdige Körperklasse und deren cyclische Derivate gefunden zu haben.

Zunächst ergeben unsere älteren und neueren Versuche eine vollständige Uebereinstimmung zwischen unserem Reactionsproduct und V. Meyer's Isonitrosoverbindung. Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher die farblosen Prismen zerfliessen, kann unsere frühere Schmelzpunktsangabe (ca. 50°) als genügend übereinstimmend mit derjenigen V. Meyer's angesehen werden. Beide Körper werden von Alkalien

---

[1]) Diese Berichte 36, 4246 u. 4866 [1903].

mit gelber Farbe gelöst und durch Säuren wieder entfärbt, ohne dass Gasentwickelung eintritt (was unseren Körper von dem *syn.*-Isonitrosoacetessigester Jovitschitsch's[1]) unterscheidet). Die hiernach sich ergebende Uebereinstimmung wird sichergestellt durch die Eigenschaften des mit salzsaurem Phenylhydrazin erhaltenen Productes.

Lässt man in alkoholischer Lösung ein Molekül unserer Isonitrosoverbindung auf ein Molekül salzsaures Phenylhydrazin auf dem Wasserbade einwirken, so wird eine Lösung erhalten, welche nach Abscheidung unveränderten Phenylhydrazinsalzes bei weiterem Einengen gelbe Nadeln abscheidet. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmp. 150° (uncorr.) und sind demnach als das 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon anzusprechen, welches in gleicher Weise aus dem V. Meyer'schen Product entsteht.

Indem sich also unsere Isonitrosoverbindung als α-Isonitrosoacetessigester erweist, lässt sie in Bezug auf die Constitution der anderen Derivate folgende Entscheidung zu:

Wie bereits l. c., S. 4248, Anm. 1, als möglich hingestellt wurde, ist das Ammoniumsalz vom Schmp. 170°, welches direct aus Amylnitrit und β-Aminocrotonsäureester entsteht, als α-Isonitroso-β-nitrosamino-buttersäureester zu bezeichnen und demgemäss zu formuliren:

$$\begin{array}{ll} CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}-\!\!& \underset{\cdot\cdot}{C}.CO_2C_2H_5 \\ ON.N & N.O.NH_4 \end{array} .$$

Ohne weiteres ergiebt sich hieraus die Formulirung der selbst nicht isolirten, freien Säure und der dargestellten Salze, $C_6H_8N_3O_4Me$; dagegen ist die Constitution der Salze mit zwei Aequivalenten Metall erst durch weitere Versuche festzustellen.

Aus dem α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester haben wir mit Bromwasserstoffsäure einen Körper $C_6H_8N_2O_4$ dargestellt, für welchen jetzt eine der beiden Constitutionsformeln folgt:

$$\begin{array}{ll} CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}-\!\!& \underset{\cdot\cdot}{C}.CO_2C_2H_5 \\ \quad N & N:O \\ \quad & \!\!\!\!\!\!\!\!\diagup \\ \quad O & \end{array} \quad \text{bezw.} \quad \begin{array}{ll} CH_3.\underset{\cdot}{C} = & \underset{\cdot}{C}.CO_2C_2H_5 \\ N.O.O.N & \end{array} .$$

Sowohl der Ausgangskörper als auch dieses Reactionsproduct zeigen nahe Beziehungen zu den Pseudonitrositen. Wieland[2]) hat neuerdings gefunden, dass dieselben leicht in 2 Moleküle Nitroxime zerfallen, welche die Atomgruppirung .C(:N.OH).CH(NO₂). enthalten und unter dem Einfluss der Alkalien in die isomere Form .C(:N.OH).C(:NO.OH). übergehen. Nach dem Ansäuern entstehen

[1]) Diese Berichte 28, 2683 [1895]. [2]) Ann. d. Chem. 329, 241 [1903].

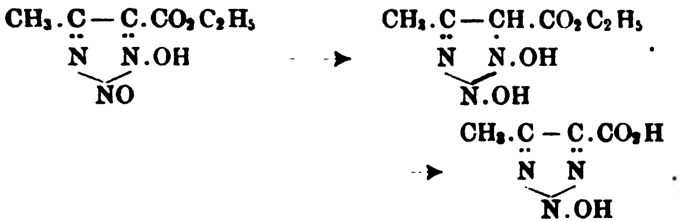
hieraus Glyoximperoxyde, für welche ebenfalls die Wahl zwischen den beiden Structuren:



noch frei steht.

Aus an anderer Stelle eingehender mitzutheilenden Versuchen geht hervor, dass dieser Körper indessen nicht identisch ist mit dem von Jovitschitsch aus Diisonitrosobuttersäureester und Salpetersäure erhaltenen.

Der Uebergang zu den von uns[1]) beschriebenen Isotriazolen stellt sich nun folgendermaassen dar:



Es bildet sich also aus dem α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester in der früher angegebenen Weise (Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure) Methyl-dioxy-triazolin-carbonsäureester und hieraus durch Hydrolyse und Wasserabspaltung Methyl-oxy-triazol-carbonsäure.

Stockholm's Högskola.

9. C. Engler: Ueber Activirung des Sauerstoffs. IX. Mittheilung: Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze.

(Eingeg. am 15. Decbr. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Hinrichsen.)

In einer früheren Mittheilung[2]) habe ich gezeigt, dass bei der Autoxydation der Cerosalze in wässriger Kaliumcarbonatlösung durch Luftsauerstoff oder reines Sauerstoffgas auf 2 Atome Cer nicht, wie E. Baur[3]) angegeben hat, 3 Atome, sondern nur 2 Atome Sauerstoff aufgenommen werden, sowie dass bei Gegenwart von arseniger Säure als Acceptor die gleiche Sauerstoffaufnahme stattfindet, unter hälftiger Uebertragung dieses Sauerstoffs an die arsenige Säure.

[1]) Diese Berichte 36, 4253 [1903]. [2]) Diese Berichte 36, 2642 [1903].
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 251.

Die Versuche von Baur hatte ich wiederholt, weil ich es nach Analogie bei ähnlichen Autoxydationsvorgängen und bei dem besonderen Verhalten der Cerosalze gegenüber gewöhnlichen, atomistisch wirkenden Oxydationsmitteln nicht für wahrscheinlich hielt, dass unter den fraglichen Bedingungen der Sauerstoff in dem Verhältniss von 2 Atomen Cer zu 3 Atomen Sauerstoff aufgenommen würde und ein Activirungsverhältniss gegenüber einem gewöhnlichen Acceptor von 2 : 1 stattfinde, dass vielmehr die Aufnahme in der oben angegebenen Menge vor sich gehe und der aufgenommene Sauerstoff nur hälftig — Activirungsverhältniss 1 : 1 — weitergegeben werde. Baur [1]) hat daraufhin seine Versuche mit Cerosalz-Kaliumcarbonat-Lösung ohne Acceptor wiederholt und seine früheren Resultate entgegen den meinigen bestätigt gefunden.

Diesem auffallenden Widerspruch unserer beiderseitigen Ergebnisse gegenüber sah ich mich, obgleich meine erstmitgetheilten Versuche schon mit besonderer Sorgfalt ausgeführt waren, genöthigt, eine nochmalige gründliche Prüfung der in Frage stehenden Sauerstoffaufnahme vorzunehmen. Bei diesen Versuchen wurde ebenfalls Cerochlorid statt des Sulfates angewendet, weil sich dabei nach Baur weniger basisches Salz abscheidet. Vorsichtshalber wurde in jeder neu bereiteten Cerochloridlösung der Cergehalt nach jeweils zwei Methoden festgestellt [2]).

Die Versuche I — X und XXIII, XXIV wurden genau nach der Vorschrift von Baur (a. a. O. S. 3038 — 3039) ausgeführt: In eine gewöhnliche kegelförmige Saugflasche von ca. $^3/_4$ L Inhalt wurden 30 ccm Kaliumcarbonatlösung (1 : 1) und 10 ccm Cerochloridlösung gegeben, umgeschüttelt, mit 55 ccm Wasser verdünnt, der Hals der Flasche mit Kautschukstopfen verschlossen, der nach oben gerichtete

[1]) Diese Berichte 36, 3038 [1903].

[2]) Das Cerochlorid war in zwei verschiedenen Sendungen als chemisch reines Präparat von Schuchardt in Görlitz bezogen. Die Bestimmung des Cergehaltes geschah im einen Fall durch Abrauchen mit Schwefelsäure, Glühen des Rückstandes bis zum constanten Gewicht und Wägen des Cerdioxydes, im anderen durch Fällen als Oxalat, Glühen und Wägen.

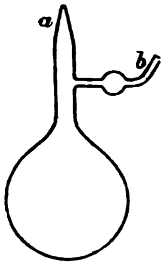
5 ccm Lösung ergaben:

	I.	II.
über das Oxalat . . .	0.2272	0.2279 g Cer
	0.2277	—
	0.2284	—
über das Sulfat . . .	0.2347	0.2370 » »

Bei der Prüfung des Cerochlorides auf Fremderden nach der Methode von Knorre erwies sich dasselbe als nahezu chemisch rein. Es wurde dabei in das Sulfat umgewandelt. — Auch die fast weisse Farbe des Cerdioxydes spricht für die Reinheit des Präparates. —

Saugstutzen der auf der Schüttelmaschine liegenden Flasche mit der Messbürette luftdicht mittels guten Saugschlauches verbunden und bei raschem Lauf der Maschine kräftigst geschüttelt.

Um einen durch Berührung der alkalischen Cerlösung mit Kautschuk möglicher Weise bedingten Fehler auszuschliessen, wurde bei den Versuchen XI — XVII als Absorptionsgefäss ein Kolben von nebenstehender Form und $^2/_3 - ^3/_4$ L Capacität benutzt, welcher bei noch offenem Hals *a* mit 30 ccm Kaliumcarbonatlösung (1 : 1), 55 ccm Wasser und 10 ccm der in ein dünnwandiges Glaskölbchen vorsichtig eingeschmolzenen Cerochloridlösung beschickt war. Alsdann wurde der bei *a* zugeschmolzene Kolben bei *b* mit der Messbürette luftdicht verbunden, nach Temperaturausgleich der Bürettenstand abgelesen, das Glaskölbchen zerschlagen und im Uebrigen dann wie oben verfahren[1]).



Die Versuche XVIII — XXII sind nach der Vorschrift von Baur (wie I — X) ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass, um eine Sauerstoffabsorption während des Temperaturausgleichs zu verhindern, die Cerochloridlösung im zugeschmolzenen Glaskölbchen eingegeben wurde. Ferner wurden zur Feststellung einer etwaigen Beeinflussung der Absorption durch Lichtwirkung die Versuche XVIII bis XXII im directen Sonnenlicht, die Versuche XXII — XXIV im Dunkelraum, alle übrigen im gewöhnlichen zerstreuten Tageslicht ausgeführt. Es mag schon hier bemerkt werden, dass sich ein in's Gewicht fallender Unterschied dabei nicht ergab.

---

[1]) Bei den Versuchen I — VIII wurde anfangs und am Ende nicht besonders abgewartet, bis die Temperatur sich vollkommen ausgeglichen hatte. Man kann hierbei, wenn bei dem grossen Gesammtgasvolumen die Absorptionsflasche z. B. nicht mit besonderer Vorsicht angefasst wird, leicht zu hohe Werthe erhalten. Auch bei offenem Einfüllen der Cerochloridlösung in die Saugflasche lässt sich übrigens der Temperaturausgleich ohne die Gefahr einer vorzeitigen, nennenswerthen Sauerstoffabsorption abwarten, wenn man das Wasser vorsichtig so aufgiebt, dass es die Cerosalzlösung bedeckt.

Die Berechnung erfolgte folgendermaassen; z. B. für Versuch V: 0.4590 g Cer entsprechen bei 1 Ce : 1 O = 0.05236 g oder 36.6 ccm Sauerstoff.

Gesammtgasvolumen zu Anfang: 718 ccm bei 22°, 742.1 mm.
Reducirt auf trocken, 0° und 760 mm . . . . 631.7 ccm

Gesammtgasvolumen am Ende: 669.5 ccm bei 21°, 748 mm.
Reducirt auf trocken, 0° und 760 mm . . . . 596.6 ccm

Absorbirt. O: 35.1 ccm

Das Gesammt-Gasvolumen setzt sich zusammen aus Luftvolumen im »leeren« Theil der Saugflasche + des Saugschlauches + des Büretteninhalts.

No. des Versuchs	Gramm Cer	Dauer des Versuchs in Minuten [1]	Anfangs- und End- Temperatur	Anfangs- und End- Barometerstand	Anfangs- und End-Stand in ccm der Bürette	Gesammtluftvolumen am Anfang und Ende	Absorb. Sauerstoff in ccm, reducirt auf Trockenheit u. Normalbedingungen	Sauerstoff in ccm berechnet	pCt. der Theorie 1 Ce : 1 O
I.	0.4186	135	20° 18	748.3 748.3	94 53	624 583	31.9	33.4	95.4
II.	0.4186	270	18 18	750.3 751	87 51	617 581	32.2	33.4	96.3
III.	0.4186	100	19 19	744 744.8	88.5 50.5	618.5 580.5	33.5	33.4	100.2
IV.	0.4186	245	16 15.5	740 741	87.5 45	717.5 675	36.2	33.4	108.4
V.	0.4590	245	22 21	742.1 748	88 39.5	718 669.5	35.1	36.6	95.9
VI.	0.4590	60	20 20	739.6 739.6	91.5 52	721.5 682	35.0	36.6	95.6
VII.	0.4590	60	19.5 19.5	745 739.6	79.8 44.8	709.8 674.8	35.7	36.6	97.5
VIII.	0.4186	160	19 19	745 745	92 54	722 684	34.0	33.4	101.8
IX.	0.4452	60	19.2 20	754.5 754.5	80.2 44.5	820.2 784.5	35.1	35.6	98.6
X.	0.4452	55	17 17	749 747	75 39.5	815 779.5	34.3	35.6	96.3
XI.	0.4590	360	16 16	751.4 747.0	73.5 38	653.5 618	35.9	36.6	98.1
XII.	0.4590	345	18 18	748.7 746.4	60.5 24.5	690.5 654.5	34.5	36.6	94.2
XIII.	0.4590	280	18 19	748.7 746.4	72.5 39.0	652.5 619.0	34.7	36.6	94.8
XIV.	0.4590	200	22 23	754.7 755	93.5 59.0	753.5 719.0	33.8	36.6	92.3
XV.	0.4590	195	21 22	754 752.1	81 46	631 596	35.5	36.6	96.9
XVI.	0.4590	105	20.5 21	742 748.2	79 31.5	709 661.5	38.6	36.6	105.5
XVII.	0.4590	85	19.5 20.0	750.1 745.3	73 40.5	703 670.5	34.7	36.6	94.8
XVIII.	0.4650	130	17 17	762.8 762.5	75.5 37.5	705.5 667.5	35.5	37.1	95.7
XIX.	0.4650	80	17 17	762.8 762.5	75.5 39	555.5 519	34	37.1	91.6
XX.	0.4650	80	16 16	760.5 759.3	81 43.5	521 483.5	35.5	37.1	95.7
XXI.	0.4650	85	16 16	760.5 759.3	75.5 38.5	705.5 668.5	35.3	37.1	95.1
XXII.	0.4650	60	15 16	756.8 755.1	78 37.5	558 517.5	36.2	37.1	97.[illegible]
XXIII.	0.4650	320	20 20	757 757	82 42.5	712 672.5	35.8	37.1	96.[illegible]
XXIV.	0.4650	85	20 20	757.5 758	84 43	714 673	36.8	37.1	99.[illegible]

[1]) Die hier gegebenen Zeiten bedeuten die Gesammtzeiten bis zur letzten Ablesung incl. Zeit für Temperaturausgleich. Das Ende der Absorption trat stets früher ein.

Dass die von mir gefundene geringere Sauerstoffaufnahme gegenüber den von Baur mitgetheilten Werthen, welche 150 pCt. der meinigen ausmachen, nicht durch Nebenreactionen verursacht sein kann, darf ohne weiteres daraus geschlossen werden, dass bei meinen Versuchen die Sauerstoffabsorption ebenso rasch, zum Theil noch rascher von statten ging, als bei denjenigen Baur's. Ich greife, um ein Bild des zeitlichen Verlaufs dieser Sauerstoffabsorption ohne zu grossen Ballast von Einzeldaten bringen zu müssen, nur die folgenden 5 Beispiele als Durchschnittsstichproben aus den obigen 24 heraus.

Gramm Cer	Dauer des Versuchs in Minuten	Temperatur	Barometer-stand	Stand der Bürette in ccm
0.4186	—	18°	750.3	87
(siehe Versuch II)	10	—	—	63
	15	—	—	55
	30	—	—	51.5
	60	—	—	51
	270	18	751	51
0.4186	—	19	744	88.5
(siehe Versuch III)	15	—	—	71
	45	—	—	51
	60	—	—	50.5
	100	19	744.8	50.5
0.4590	—	20	739.6	91.5
(siehe Versuch VI)	30	—	—	52.0
	45	—	—	52
	60	20	739.6	52
0.4452	—	17	749	75
(siehe Versuch X)	25	—	—	40.5
	35	—	—	39.5
	55	17	747	39.5
0.4650	—	20	757.5	84
(siehe Versuch XXIV)	30	—	—	54
	60	—	—	43
	75	—	—	43
	85	20	758	43

Ein Vergleich der beiderseitigen Versuchsresultate ergiebt bei mir im allgemeinen dieselbe, in einzelnen Fällen noch eine grössere Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme als bei Baur. Durch Nebenreactionen erklären sich sonach unsere abweichenden Resultate nicht.

Um mich davon zu überzeugen, ob in der That die Sauerstoff-Absorption unter Anwendung von Cerochlorid nennenswerth rascher verläuft, als von Cerosulfat, habe ich noch einen Versuch mit chemisch reinem Cerosulfat, welches ich der Güte des Hrn. Prof. Brauner verdanke, gemäss Baur's Vorschrift durchgeführt. Unter Anwendung von Cerosulfat mit 0.4273 g Cer war die Absorption bei sehr kräfti-

gem Schütteln nach 30 Minuten beendigt und ergab 102.6 pCt. der auf 1Ce:1O berechneten Sauerstoffmenge. Ausscheidung von basischem Cerosalz war nicht wahrzunehmen. Die Versuche gelingen hiernach ebensogut mit Sulfat wie mit Chlorid.

Die obigen 24 Versuche sind theils von mir und meinem Assistenten Dr. Broniatowski gemeinschaftlich, theils unabhängig von Jedem allein durchgeführt, eine Bestimmung (Nr. VII) hat auf meine Veranlassung Hr. Dr. Arnold mit Cerochloridlösung, deren Gehalt er selbst feststellte, völlig selbstständig auf Grund der Baur'schen Angaben durchgeführt. Trotzdem in dieser dreifachen Controlle schon eine genügende Garantie für die Richtigkeit unserer Resultate zu erblicken war, erschien mir in Rücksicht auf die Besonderheit des vorliegenden Falles noch eine weitere Controlle durch einen unbetheiligten, geübten Experimentator erwünscht, und es hat deshalb auf meine Bitte Hr. Professor Roland Scholl die Freundlichkeit gehabt, zwei Bestimmungen der Sauerstoffabsorption durch Cerochloridlösungen genau nach der Methode Baur's zu machen. Seinem Bericht über den Ausfall der Versuche entnehme ich, dass er Saugflaschen von 700 (Versuch 1) bezw. 710 ccm (Versuch 2) Capacität als Absorptionsgefässe verwandte, dass bei dem ersten Versuch sehr kräftig, bei dem zweiten mittelstark geschüttelt, dass der Cergehalt der Cerochloridlösung nach zwei Methoden, über das Oxalat und über das Sulfat, festgestellt und im Uebrigen die üblichen Vorsichtsmaassregeln beobachtet wurden. Diese beiden Versuche[1]) ergaben:

Nr.	Gramm Cer	Dauer des Versuchs in Min.	Anfangs- u. End-		Anfangs- u. End-Stand in ccm d. Bür.	Absorbirt. Sauerstoff in ccm, reduc. auf Normalbeding.	Sauerstoff für 1Ce:1O	
			Temp.	Druck			in ccm berechnet	in pCt. der Theorie
1	0.4452	60	21° 21.2°	745 mm 742.8 »	90.8 55.5	33.8	35.6	94.9
2	0.4452	70	21.8° 21.7°	739 » 737.8 »	75.3 38.8	32.8	35.6	92.1

Bei Versuch 1 war die Sauerstoffabsorption nach 35 Minuten, bei Versuch 2 nach 50—60 Minuten Schüttelns beendigt.

Auch diese Versuche bestätigen sonach die Richtigkeit meines bisherigen Befundes.

[1]) Ein dritter Versuch Prof. Scholl's, wobei der Temperaturausgleich am Anfang und Ende absichtlich nicht mit besonderer Sorgfalt abgewartet wurde, ergab 100.8 pCt. der theoretischen, für das Verhältniss 1Ce:1O berechneten Menge.

Es wurde nun auch noch eine directe Bestimmung des in Form von Peroxyd in der autoxydirten Cerlösung vorhandenen activirten Sauerstoffs durchgeführt. — Die schon von Job[1]) gemachte Beobachtung der Reduction des Cerperoxyds zu Cerioxyd ist mit einem so deutlichen Farbenumschlag von kirschroth in hellgelb verbunden, dass man dieses Verhalten zur titrimetrischen Bestimmung des in Form von Peroxyd activirten Sauerstoffs in der autoxydirten alkalischen Cerlösung benutzen kann[2]). Die Menge an frisch oxydirter, kirschrother Cerlösung, welche zu einer bestimmten Menge Arsenitlösung zugesetzt werden muss, bis die arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist, bis also die rothe Farbe weiter zugesetzter Cerperoxydlösung nicht mehr verschwindet, lässt sich für die beiden strittigen Activirungsverhältnisse berechnen: Sie beträgt bei gleicher Sauerstoffaufnahme für das Activirungsverhältniss 2 : 1 (Baur) nur $^3/_4$ von derjenigen für das Activirungsverhältniss 1 : 1 (Engler). Die folgende Zusammenstellung enthält nun die Resultate von Versuchen, bei denen frisch oxydirte, bei einigen der obigen Versuche erhaltene und jeweils auf 100 ccm verdünnte, rothe Cerperoxydlösungen zu je 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Arsenigsäurelösung aus einer Bürette zugegeben wurde, bis auch nach mehrstündigem Stehen die rothe Farbe nicht mehr verschwand[3]). Auf diese Weise lässt sich die Grenze des Umschlages bis auf ca. $^1/_2$ ccm (Cerlösung) Genauigkeit genügend sicher bestimmen. Noch ein Ueberschuss der rothen Peroxydlösung von $^1/_4$ ccm kann bei einiger Uebung in dem hellen Gelb des Cerioxydes erkannt werden.

Peroxydlösung von Versuch	Gramm Cer	Absorbirte ccm Sauerstoff		5 ccm Arsenitlösung verbrauchen von der Cerperoxydlösung			Aufgenommener Sauerstoff, berechnet durch Verdoppelung des titrimetrisch gefundenen
		berechnet für 1 Ce : 1 O	gefunden	für Activirungsverhältniss berechnet 2 : 1	für Activirungsverhältniss berechnet 1 : 1	gefunden	
XVII	0.4590	36.6	34.7	11.5	15.3	16	34.9
XVIII	0.4650	37.1	35.5	11.1	15.1	15.5—16	35.8—34.9
XX	0.4650	37.1	35.5	11.1	15.1	15.5—16	35.8—34.9
XXI	0.4650	37.1	35.3	11.1	15.1	15.5—16	35.8—34.9
XXII	0.4650	37.1	36.2	11.1	15.1	15.3—15.5	36.5—35.8

[1]) Ann. chim. phys. [7] 20, 205.

[2]) Ueber einen dahingehenden Vorversuch habe ich schon in der ersten Mittheilung berichtet.

[3]) Dass nach tagelangem Stehen an der Luft die rothe Cerperoxydlösung sich allmählich von selbst entfärbt, ist bekannt, lässt sich aber von der Entfärbung durch arsenige Säure sehr wohl unterscheiden.

Auch diese Versuche erweisen zur Evidenz, dass der aufgenommene Sauerstoff hälftig und nicht zu $^2/_3$ activirt ist, ansonst hätte schon nach Zusatz von rund 11 ccm der rothen Cerperoxydlösung dauernd Röthung auftreten müssen anstatt erst mit rund 15 ccm. Noch weniger Peroxydlösung würde verbraucht worden sein, wenn die Gesammtsauerstoffaufnahme in der von Baur vorausgesetzten $1^1/_2$-fachen Menge unter Activirung von $^2/_3$ dieses Sauerstoffs vor sich gegangen wäre. Auch der aus dem Peroxydverbrauch auf Grund des Activirungsverhältnisses 1 : 1 zurückgerechnete Sauerstoff (letzte Columne) stimmt befriedigend mit dem direct durch Absorption festgestellten.

Nachdem wir nunmehr bei 34 im Wesentlichen mit einander übereinstimmenden Einzelbestimmungen eine durch Cerosalz-Kaliumcarbonat-Lösungen stattfindende Aufnahme von 1 Molekül Sauerstoff auf 2 Atome Cer in Form von Cerosalz nachgewiesen haben, und nachdem die hälftige Wiederabgabe des aufgenommenen Sauerstoffs an den Acceptor arsenige Säure neuerdings auch noch auf anderem Wege als durch Messung des Sauerstoffgases gelang, kann ich unter Mitberücksichtigung des mit meinen Ergebnissen in der Hauptsache übereinstimmenden Befundes von Job (siehe a. a. O.), wonach der aufgenommene Sauerstoff stets zwischen der dem Cerioxyd und dem Cerperoxyd entsprechenden Menge sich bewegt, nur annehmen, dass bei den Versuchen von Baur irgend ein Irrthum untergelaufen ist.

Unzutreffend ist es übrigens auch, wenn Baur meint, das Auffinden eines Activirungsverhältnisses von 2:1 oder eines anderen Activirungsverhältnisses als 1 : 1 müsse meiner »Superoxydtheorie verderblich werden«. Wenn allerdings durch stringente Versuche nachgewiesen wäre, dass eine Sauerstoffaufnahme von 3 Atomen und eine Wiederabgabe von 2 Atomen sich vollziehe, so hätte Hr. Baur recht. Zu einem solchen Nachweis gehörte aber doch noch etwas mehr als selbst das, was Baur festgestellt zu haben glaubt.

Es bedarf jedoch nur geringer Ueberlegung, um zu begreifen, dass bei dem notorischen Vorhandensein von Activirungsverhältnissen von 2:0 (z. B. Cerosalze gegenüber Glucose u. a.), von 3:1 (z. B. beim Kaliumperoxyd u. a.) etc., sowie bei der keineswegs ausgeschlossenen Möglichkeit der Bildung noch höherer Oxydationsstufen des Cers[1]), sodass nebeneinander theilweise 1 Molekül, theilweise 2 Moleküle Sauerstoff aufgenommen werden könnten, bei der Möglichkeit endlich des Verlaufs polymolekularer Reactionen auch wesentlich andere Activirungsverhältnisse als 1:1 des aufgenommenen Sauerstoffs müssen auftreten können. Hauptsache ist, dass auch bei anderen Activirungsverhältnissen als 1:1

[1]) Job hat bekanntlich die Existenz eines noch höheren Cerperoxyds als CeO_3 constatirt.

ganze Moleküle Sauerstoff aufgenommen werden. — Nach den bisherigen Versuchsergebnissen ordnen sich aber die Cerosalze dem gewöhnlichen Process der Peroxydbildung mit hälftiger Uebertragung des Sauerstoffs an mittelstarke Acceptoren wie arsenige Säure unter, und es bedarf nicht der Annahme von Complicationen. Die Interpretation des Reactionsverlaufs mit intermediärer Bildung von Wasserstoffperoxyd bleibt somit auch dieselbe, wie ich sie in meiner ersten Mittheilung gegeben habe. —

Zu den theoretischen Betrachtungen, die Hr. Baur für nothwendig erachtete[1]), muss ich mir noch einige Bemerkungen gestatten.

Für die Sache selbst und auch für mich persönlich ist es völlig gleichgültig, ob Baur die von mir seit Jahren vertretene Auffassung »dass die fraglichen Peroxyde« »durch Anlagerung einer ganzen Zahl von Molekülen Sauerstoff an das Molekül der oxydablen Substanz« entstehen, nur für eine, »wenn man will geistvolle Conjectur«, oder für eine »Theorie« erklärt. Unsere Wissenschaft wird diese Frage nicht a priori, sondern auf Grund der mit dieser »Conjectur« gemachten oder noch zu machenden Erfahrungen beantworten, und wenn sich unter Nutzanwendung derselben experimentelle Irrthümer stets so deutlich erkennen lassen, wie im vorliegenden Falle, so wird sie wohl trotz des Einspruchs des Hrn. Baur dazu kommen, meiner Bemerkung den Rang einer Theorie, vielleicht sogar den eines Erfahrungsgesetzes, einzuräumen.

Hr. Baur lässt meine Auffassung nicht als Theorie gelten, weil sie der »logischen Begründung« entbehre; er macht sich aber ihre Begründung aus dem ungesättigten Charakter des Sauerstoffs selbst zu eigen, was nur verständlich ist, wenn seine Logik sich nicht in Widerstreit befindet mit dem Zusammenhang zwischen der »inneren Verfassung« des Sauerstoffmoleküls und der Aufnahme ganzer Sauerstoffmoleküle durch den oxydabeln Stoff, sondern mit der Vorstellung von der inneren Verfassung des Sauerstoffs selbst. Diese Grundvorstellung hat aber mit der »Logik« nichts zu thun; sie besitzt wie jede naturwissenschaftliche Grundvorstellung hypothetischen Charakter und wird beurtheilt nach ihrer Brauchbarkeit in der Erfahrungswelt. Unsere Gesetze sind eben nur Erfahrungsgesetze oder doch nur die mathematische Umformung empirisch gewonnener Sätze, und sie bieten uns eine prägnante Zusammenfassung und die Verallgemeinerung einer Summe von Beobachtungen, die um so glücklicher ist, je vollkommener sie die Erscheinungen beschreibt. Auch nach E. Mach giebt das Natur-

[1]) Auf die von mir durch eine Fussnote veranlassten Bemerkungen Baur's über die Vorgänge im Auer-Brenner behalte ich mir vor, bei anderer Gelegenheit zurückzukommen.

gesetz bloss eine erschöpfende Beschreibung der Beziehung von Thatsächlichem zu Thatsächlichem, und selbst der am »logischsten begründeten«, der Naturwissenschaften, der Mechanik, weist Kirchhoff nur die Aufgabe zu, die in der Natur vor sich gehenden Bewegungen zu beschreiben.

Völlig unverständlich ist mir aber, wie Baur dazu kommt, meine »Conjectur« über die Wirkungsweise des Sauerstoffs bei Autoxydationsvorgängen als überflüssig zu erklären, weil sich das volle Verständniss derselben schon auf Grund des Ostwald'schen Satzes von der Vorliebe der Natur für nacheinander verlaufende, stufenweise Verwandlungen gewinnen lasse. Ich verkenne durchaus nicht die grosse Bedeutung des Ostwald'schen Satzes; meiner Meinung nach liegt dieselbe aber vor allem darin, dass er eine Summe von Erscheinungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenfasst und sie in zutreffender Weise beschreibt, nicht aber in seiner »logischen« Begründung im Sinne Baur's. Es ist deshalb auch ganz unwesentlich für die Bedeutung jenes Satzes, ob die Einwendungen gegen seine theoretische Begründung von Wald[1]) richtig sind oder nicht, ebenso unwesentlich wie etwa die Erklärungen aus der Elektronentheorie für das Faraday'sche Gesetz, und wie die Annahme oder Ablehnung der Vorstellung einer Fernkraft für die Wichtigkeit des Gravitationsgesetzes.

Der Ostwald'sche Satz umfasst vor allem auch nicht die Erklärung des Mechanismus der bei chemischen Verwandelungen sich abspielenden Processe: Er handelt nur von den Producten, welche sich dabei bilden oder möglicherweise bilden können. Auf welchem Wege und in welchen Phasen sich die Bildungen vollziehen, welche der oft zahllosen möglichen Producte wirklich auftreten oder übersprungen werden, ist aus dem Ostwald'schen Satze nicht ableitbar. Darin liegt aber gerade eine Wesenheit der Erkenntniss, die wir durch die Erforschung des Mechanismus einer Reaction zu erlangen trachten. Lässt sich denn etwa aus dem Ostwald'schen Satze ableiten, wer von uns Beiden in der vorliegenden Controverse über die Autoxydation der Cerosalze recht hat, Hr. Baur oder ich?

Ueber den Mechanismus der Autoxydation ist seit mehr als einem halben Jahrhundert von namhaften Forschern wie Schönbein, Brodie, Clausius, Traube, Hoppe-Seyler, van't Hoff und Anderen bis in die neueste Zeit gestritten worden. Alle dabei aufgestellten und vertheidigten Ansichten befinden sich im Einklang mit dem Satze von Ostwald, denn Producte der Zwischenreactionen, welche unstabiler sind als die Endstoffe, hat Jeder angenommen; und wenn deshalb auch der Ostwald'sche Satz schon vor fünfzig Jahren in seiner jetzigen

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 24, 509.

Fassung bekannt gewesen wäre, die vielen Experimente und theoretischen Discussionen über den Mechanismus der Sauerstoffaufnahme wären der chemischen Forschung deshalb doch nicht erspart geblieben. Zudem war ja auch der Hauptinhalt dieses Satzes, soweit er für die Autoxydationslehre in Betracht kommt, von Schönbein[1]) gleich in den Anfängen der Erforschung dieser Gebiete ausgesprochen worden. Will Hr. Baur die ganze Jahrzehnte lange Erörterung durch den Ostwald'schen Satz für erledigt und weitere Forschungen darüber für überflüssig halten, so ist dies ein gleich merkwürdiger Irrthum, wie wenn er etwa Nernst's Theorie vom Mechanismus der galvanischen Kette für überflüssig halten wollte, weil Helmholtz und van't Hoff, die allgemeinen Gesetze für die Dynamik der Kette früher ausgesprochen hatten, oder wie wenn er Kohlrausch's Gesetz vom Mechanismus der Stromleitung in Elektrolyten durch unabhängige Wanderung der Ionen für gegenstandslos ansehen wollte, weil wir die maassgebliche Grundbeziehung zwischen Strom und Spannung bereits durch Ohm früher kennen gelernt haben. Man müsste geradezu annehmen, das Atom bedeute nichts als das empirische Verbindungsgewicht, um ein Bedürfniss für tieferes Eindringen in den Mechanismus der hier behandelten Vorgänge im Hinblick auf den Ostwald'schen Satz abzuweisen.

Ich erkenne vollständig Werth und Bedeutung physikalisch-chemischer Gesichtspunkte an. Unangebracht aber erscheinen sie mir, wenn sie im Zusammenhang mit fehlenden sorgfältigen Experimenten, oder gar an Stelle solcher, vorgebracht werden, und sie sind besonders unerfreulich, wenn sie in der anspruchsvollen Form auftreten, die im vorliegenden Falle gewählt wurde. Es ist deshalb nicht meine Absicht, ein zweites Mal gegenüber Hrn. Baur darauf einzugehen.

10. Felix Kaufler: Ueber einige β-Substitutionsproducte des Anthrachinons.

(Eingegangen am 17. December 1903.)

Nachdem zum Zwecke der Darstellung von Anthrachinon-azofarbstoffen[2]) die Bedingungen für die glatte Diazotirung des β-Amidoanthrachinons ermittelt waren, lag es nahe, im Anschluss daran durch entsprechenden Ersatz der Diazogruppe einige β-substituirte Anthra-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [I] 55, 152; [I] 105, 228.
[2]) Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2 [1903].

chinone darzustellen, wodurch gewisse Widersprüche aufgeklärt und einige Lücken unter den Monosubstitutionsproducten des Anthrachinons ausgefüllt werden konnten.

β-Jod-anthrachinon.

Während eine directe Einführung von Jod in den Anthracencomplex bisher nicht gelungen ist, kann auf dem Wege über die Diazoverbindung das β-Jodanthrachinon in recht guter Ausbeute erhalten werden.

20 g β-Amidoanthrachinon wurden in 150 ccm Eisessig suspendirt, aufgekocht, 15 ccm concentrirte Salzsäure hinzugefügt, nach kurzem Kochen schnell abgekühlt, mit 20 g Amylnitrit versetzt, unter gelegentlichem Schütteln zwei Stunden bei Zimmertemperatur belassen und sodann filtrirt. Der mit Aether gewaschene Rückstand besteht aus Anthrachinondiazoniumchlorid, welches mit etwas unangegriffenem Chlorhydrat der Base vermengt ist; aus dem Filtrat lässt sich durch Aether reines Diazoniumchlorid abscheiden. Das so erhaltene Diazoniumchlorid wurde solange mit etwa 30° warmem Wasser geschüttelt, als das Filtrat mit alkalischer Phenollösung kräftig kuppelte, wozu etwa 3 L Wasser nothwendig waren; das unangegriffene Chlorhydrat dissociirte hierbei, und es blieben auf dem Filter etwa 3 g Rückstand, der sich als fast reines β-Amidoanthrachinon erwies. Die vereinigten Filtrate wurden mit einer Lösung von 25 g Jodkalium versetzt, worauf sofort eine Gasentwickelung und geringfügige Jodabscheidung eintrat; nach mehrstündigem Stehen wurde aufgekocht, heiss filtrirt und mit Lauge zur Entfernung des spurenweise entstandenen β-Oxyanthrachinons gewaschen; so wurden 22 g rohes β-Jodanthrachinon vom Schmp. 160—163° [1]) erhalten. Die bequemste Reinigung desselben ist die Vacuumdestillation, indem hierbei etwa 17 g reines β-Jodanthrachinon, entsprechend 67 pCt. der theoretischen Ausbeute, erhalten wurden; bei einem anderen Versuche wurden 75 pCt. erzielt. Die Reinigung durch Krystallisation ist weniger vortheilhaft. Bei einer Badtemperatur von 290—300° und einem Druck von 15 mm geht das β-Jodanthrachinon als gelber Dampf über, der sich in der Vorlage zu einer hellgelben, sogleich krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit condensirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 175—176° und wird durch weitere Krystallisation nicht verändert. Das β-Jodanthrachinon ist sehr leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform, ebenso in heissem Eisessig und Amylalkohol; die concentrirten Lösungen in den letztgenannten Flüssigkeiten erstarren beim Erkalten zu Gallerten; in Aether und Methylalkohol ist der

[1]) Alle Schmelzpunktsangaben beziehen sich auf Zincke-Thermometer

Körper wenig löslich; aus Alkohol, in welchem er in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich löslich ist, werden lichtgelbe Nädelchen erhalten.

0.1317 g Sbst.: 0.0930 g AgJ.

$C_{14}H_7O_2J$. Ber. J 37.99. Gef. J 38.15.

Das Jod ist äusserst fest gebunden, und da sich bei der Einwirkung von Salpetersäure sehr beständige Jodnitrokörper bilden, wurden zuerst bei der Analyse zu niedrige Werthe erhalten; erst bei Steigerung der Temperatur auf 400° tritt vollständige Zersetzung ein. Da der Körper unzersetzt flüchtig ist, wurden auch bei der Halogenbestimmung durch Glühen mit Kalk unbefriedigende Resultate erhalten. Für das β-Bromanthrachinon gilt die gleiche Bemerkung.

Bei der Behandlung mit Nitrirgemisch entstehen nebeneinander Mononitro- und Dinitro-Derivate, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Der stark negative Charakter der Ketogruppen, der sich z. B. auch bei den Nitroanthrachinonen geltend macht, zeigt sich hier darin, dass kein Jodidchlorid erhalten wurde[1]).

In eine abgekühlte Lösung von β-Jodanthrachinon in Chloroform wurde etwa eine Stunde trocknes Chlor eingeleitet, darauf die Hauptmenge des Chloroforms im Chlorstrome abgedunstet; der krystallisirte Rückstand erwies sich nach dem Trocknen auf Thonplatten als reines β-Jodanthrachinon und rief in Jodkaliumlösung — sauer und neutral — keine Jodabscheidung hervor.

Beim Kochen mit einer methylalkoholischen Lösung von Kaliummethylat wird kein Jod abgespalten.

β-Brom-anthrachinon.

Da für das von Graebe und Liebermann[2]) dargestellte β-Bromanthrachinon die Constitutionsbestimmung auf der Kalischmelze beruht, und da die Bildung aus dem Tribromanthracen den Ort der Substitution nicht erkennen lässt, wurde zur Ergänzung das β-Bromanthrachinon über die Diazoverbindung dargestellt. Es erwies sich hierbei als vortheilhaft, die Reaction nicht nach dem Sandmeyer'schen Verfahren durchzuführen, sondern das Diazoniumbromid mittels Bromwasser als Perbromid zu fällen und dieses durch Erwärmen zu zersetzen.

Es wurden 3 g β-Amidoanthrachinon mit 100 ccm Eisessig und 6 ccm 33-procentiger Bromwasserstoffsäure gekocht, bis das gelbe Bromhydrat gebildet war, darauf schnell abgekühlt, mit 5 g Amyl-

---

[1]) Vergl. Willgerodt, Chem.-Ztg. 27, 1132 [1903].

[2]) Ann. d. Chem., Suppl. 7, 279 [1870].

nitrit geschüttelt, bis die Farbe in braungelb umgeschlagen war, und darauf filtrirt. In Folge der Schwerlöslichkeit des Diazoniumbromids in Eisessig enthält das Filtrat so wenig davon, dass eine Aufarbeitung desselben überflüssig ist; der Rückstand wird mit viel Wasser ausgelaugt, bis nur mehr unangegriffenes β-Amidoanthrachinon zurückbleibt, und die Lösung mit Bromwasser gefällt, wobei sich das Diazoniumperbromid in gelben Flocken in nahezu quantitativer Ausbeute abscheidet.

Zur Darstellung des reinen Productes ist ein Ueberschuss von Bromwasser zu vermeiden, da der Körper Brom absorbirt. Zur Analyse wurde im Vacuum schnell auf Thonplatten getrocknet; eine genaue Gewichtsconstanz ist nicht zu erreichen, da auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam Brom abgespalten wird; immerhin stimmen die Analysenzahlen in Anbetracht der Zersetzlichkeit hinlänglich auf ein Tribromid.

0.2759 g Sbst.: 14.5 ccm N (15.5°, 697 mm). — 0.1830 g Sbst.: 0.2120 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2N_2Br_3$. Ber. N 5.91, Br 50.50.
Gef. » 5.74, » 49.30.

Beim Erhitzen giebt es Brom und Stickstoff ab und geht glatt in das β-Bromanthrachinon über. Zur Darstellung dieses Körpers bringt man das Diazoniumperbromid in einem mit einem Steigrohr versehenen Kölbchen in ein Oelbad und steigert die Temperatur rasch bis auf etwa 200°; in kürzester Zeit ist die Bromentwickelung beendet, und es entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Der Schmelzpunkt des Rohproductes liegt bei 199—203° und steigt durch Krystallisation aus Amylalkohol auf 204—205°. Graebe und Liebermann geben 187° an.

0.1115 g Sbst.: 0.0784 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2Br$. Ber. Br 27.85. Gef. Br 28.02.

β-Chlor-anthrachinon.

Dieser Körper ist von Rée[1]) aus der Chlorbenzoylbenzoësäure dargestellt worden; er kann in recht guter Ausbeute und vollkommener Reinheit leicht erhalten werden, wenn man das β-Amidoanthrachinon in das Diazoniumchlorid überführt, Letzteres schnell auf 150° erhitzt und dann bei gewöhnlichem Druck destillirt. Bei der Diazotirung verfährt man wie beim β-Jodanthrachinon, wendet aber mehr Eisessig an, sodass alles Diazoniumchlorid gelöst wird, fällt mit Aether und erhält so einen hellgelben Niederschlag von Diazoniumchlorid

[1]) Ann. d. Chem. 233, 240 [1886].

Das feste Chlorid zersetzt sich beim Stehen, sodass der Stickstoffgehalt oft zu niedrig gefunden wird; bei schnellem Trocknen werden richtige Werthe erhalten.

0.2686 g Sbst.: 25.0 ccm N (15°, 715 mm).

$C_{14}H_7O_2N_2Cl$. Ber. N 10.38. Gef. N 10.42.

Zur Darstellung des β-Chlor-anthrachinons wurde das Diazoniumchlorid in einem Fractionirkolben im Oelbade schnell erhitzt, sodann über freier Flamme destillirt, wobei ein gelbes, sogleich erstarrendes Oel überging. Aus Eisessig oder Alkohol wurden gelbe Nadeln erhalten, welche den Angaben von Rée vollständig entsprachen. Schmp. 208—209° (Rée giebt 204° an).

β-Nitro-anthrachinon.

Bei der directen Nitrirung des Anthrachinons bilden sich bekanntlich nur α-Derivate, das 1-Nitro-, sowie das 1.5- und 1.8-Dinitro-Anthrachinon. Ferner liegt noch eine Angabe von Claus und Hertel[1] über ein Mononitroanthrachinon vor, welches bei der Nitrirung von Dibromanthracen entstehen soll; die Eigenschaften stimmen jedoch so genau mit jenen des α-Nitroanthrachinons, dass trotz der Schmelzpunktsdifferenz von 10° seine Existenz fraglich erscheint. Römer hat sich vor längerer Zeit[2]) vergeblich bemüht, dasselbe zu erhalten, und auch mir ist es nicht gelungen, das Derivat auf dem angegebenen Wege darzustellen.

Zum exacten Nachweis der Nicht-Existenz dieses Körpers war es nun angebracht, das β-Nitroanthrachinon darzustellen; ferner war es von Interesse, die Reactionsfähigkeit der Nitrogruppe in der β-Stellung zu untersuchen, da die α-Nitroanthrachinone eine abnorm leichte Ersetzbarkeit der Nitrogruppe zeigen. Die Darstellung geschieht nach dem von Hantzsch und Blagden[3]) modificirten Verfahren von Sandmeyer[4]); die Ausbeuten sind allerdings mässig (20—27 pCt.).

22 g β-Amidoanthrachinon wurden in 100 ccm Eisessig und 15 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.40) gekocht, bis die rothgelbe Farbe der Base vollständig verschwunden war, darauf schnell abgekühlt und mit 20 g Amylnitrit etwa eine Stunde geschüttelt, filtrirt, der Niederschlag mit Eisessig und sodann mit Aether bis zum Verschwinden des Geruches nach Amylnitrit gewaschen. Das Diazoniumnitrat ist in Eisessig mässig löslich, sodass aus dem Filtrat durch Fällen mit Aether nur 1.5 g Diazoniumnitrat gewonnen wurden. Ein Theil davon wurde

[1]) Diese Berichte 14, 978 [1881]. [2]) Diese Berichte 15, 1787 [1882].
[3]) Diese Berichte 33, 1544 [1900].
[4]) Diese Berichte 20, 1495 [1887]; 23, 1630 [1890].

durch Auflösen in Eisessig und Fällen mit Aether gereinigt und so als hellgelbes, etwas graustichiges Pulver erhalten. Beim langsamen Erwärmen beginnt es sich bei etwa 105° langsam zu schwärzen und zu zersetzen; bringt man es in ein auf 117° vorgewärmtes Bad und steigert rasch die Temperatur, so erfolgt bei 120° schwache Verpuffung.

0.1718 g Sbst.: 20.3 ccm N (15°, 725 mm).

$C_{14}H_7O_5N_3$. Ber. N 14.18. Gef. N 13.43.

Gegen Stoss und Schlag ist es unempfindlich, bei Berührung mit einem heissen Glasstab beschränkt sich die Zersetzung auf die berührte Stelle. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich; die Lösung ist hellgelb und kann ohne merkbare Zersetzung auf 35° erwärmt werden.

Der von überschüssiger Säure und Amylnitrit befreite Niederschlag wird mit Wasser von etwa 35° geschüttelt, bis etwa 5 L Lösung erhalten werden; mehr Flüssigkeit anzuwenden, ist wegen allzustarker Verdünnung unvortheilhaft. Der Rückstand wird sodann weiter mit Wasser extrahirt, das Filtrat enthält dann noch etwa 1.7 g Diazoniumchlorid, die durch Kuppeln mit alkalischer Phenollösung in Form von 2 g Anthrachinon-Azo-Phenol isolirt werden konnten; der Rückstand bestand nunmehr aus etwa 4 g β-Amidoanthrachinon.

Zu dem ersten Filtrate wurde ein Natriumkupfernitritbrei hinzugefügt, der aus 40 g Kupfercarbonat durch Einleiten von Schwefeldioxyd und Uebergiessen des gebildeten Niederschlages mit einer concentrirten Lösung von 100 g Natriumnitrit erzeugt worden war. Es trat eine langsame, mehrere Stunden dauernde Gasentwickelung ein, nach deren Beendigung durch Einleiten von Dampf bis nahe zum Sieden erhitzt wurde; sodann wurde filtrirt, dem Niederschlage mit verdünnter Salzsäure das Kupfer, mit verdünnter Lauge das in geringer Menge entstandene Oxyanthrachinon (0.2 g) entzogen und nach gründlichem Waschen bei 90—100° getrocknet. Das so erhaltene Rohproduct wog 8 g, war aber keineswegs rein und konnte auch durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig nicht zum constanten Schmelzpunkt gebracht werden.

Dagegen wurde eine wirksame Reinigung durch Vacuumdestillation erzielt. Die Nebenproducte zersetzen sich hierbei unter starker Gasentwickelung, die bei der Destillation fast regelmässig ein Uebersteigen bewirkt; man erwärmt daher zur langsamen Zerstörung der Verunreinigungen etwa 15 Minuten auf 220° und destillirt dann vorsichtig über freier Flamme ab. Das übergehende Product erstarrt sofort zu einer strahlig-krystallinischen Masse vom Schmp. 180—182° und ist fast ganz rein, indem durch einmalige Krystallisation aus Eisessig der constante Schmp. 184—185° erreicht wird. Ausbeute 5 g = 27 pCt. Das β-Nitroanthrachinon löst sich mässig in Aether und Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Amylalkohol, wenig in kaltem. Aus

Eisessig erhält man hellgelbe, stark glänzende Nadeln, die bei langsamer Abkühlung zuweilen in kugelförmigen Büscheln auftreten, aus heissem Alkohol glänzende Krystallflitter. Das reine Product siedet nahezu unzersetzt.

0.1976 g Sbst.: 0.4796 g CO_2, 0.0529 g H_2O. — 0.2065 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 711 mm).

$C_{14}H_7O_4N$. Ber. C 66.37, H 2.79, N 5.54.
Gef. » 66.19, » 3.00, » 5.70.

Um für die Stellung der Nitrogruppe einen weiteren Beweis zu erbringen, wurde das β-Nitroanthrachinon in Eisessig gelöst, mit Zinnchlorür gekocht und mit Wasser gefällt. Der Niederschlag zeigte, aus Toluol umkrystallisirt, die charakteristischen rothen, kurzen Nadeln des β-Amidoanthrachinons, und sublimirte wie dieses in kleinen Nadeln, die den Schmp. 299° aufwiesen (Schmp. des β-Amidoanthrachinons 302°); es ist somit die β-Stellung erwiesen, und das im Handbuche von Beilstein angeführte zweite Nitroanthrachinon zu streichen.

Es war nunmehr zu untersuchen, ob die Nitrogruppe in der β-Stellung ebenso leicht austauschbar sei als jene in der α-Stellung. Beim Kochen mit Anilin und *p*-Toluidin wurde unverändertes Product zurückgewonnen, während unter den gleichen Bedingungen α-Nitroanthrachinon die Nitrogruppe gegen den Aminrest austauscht[1]). Dagegen reagirt das β-Nitroanthrachinon mit Kaliummethylat unter glatter Bildung des β-Oxyanthrachinonmethyläthers. Diese Reactionsfähigkeit ist insofern auffallend, als das β-Jodanthrachinon unter denselben Umständen nicht reagirt.

0.5 g β-Nitroanthrachinon wurden in 15 ccm absolutem Methylalkohol suspendirt, aufgekocht und mit einer Lösung von 0.4 g Kalium in 10 ccm Methylalkohol versetzt; sofort trat Rothfärbung ein, vermuthlich von einem Additionsproducte des Kaliummethylates herrührend. Nach zweistündigem Kochen wurde die Reactionsmasse, aus der sich feste Theile ausgeschieden hatten, mit dem fünffachen Volumen Wasser versetzt, abgekühlt und filtrirt; aus dem Filtrat konnten durch Ansäuern sehr geringe Mengen (0.02 g) β-Oxyanthrachinon gewonnen werden; ferner wurde die Anwesenheit von Nitrit constatirt.

Der gelbbraune Rückstand betrug 0.4 g = 85 pCt. der Theorie und wurde aus Alkohol bis zum constanten Schmp. 195—196° umkrystallisirt; an ganz reinem Product wurden 0.3 g erhalten. Das β-Methoxyanthrachinon krystallisirt aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln, ist in Wasser unlöslich, ziemlich schwer löslich in Methylalkohol und kaltem Aethylalkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, leicht

---

[1]) D. R.-P. 106227.

löslich in Eisessig, Amylalkohol und Benzol. Es beginnt bereits bei etwa 100°, in feinen, nahezu weissen Nadeln langsam zu sublimiren.

0.1228 g Sbst.: 0.1258 g Ag J (nach Zeisel).

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. OCH_3 13.03. Gef. OCH_3 13.51.

Der Körper ist, analog dem von Liebermann und Hagen[1]), resp. Jellinek[2]) dargestellten Aethyläther, schwer verseifbar, weshalb bei der Methoxylbestimmung nach Zeisel etwas stärkere Jodwasserstoffsäure und längeres Kochen nothwendig ist, da sich sonst in Folge der Dampfflüchtigkeit und Beständigkeit der Substanz ein Theil der Reaction entzieht und die Analysenresultate um 1—2 pCt. zu niedrig ausfallen.

Auch an dieser Stelle sei den Höchster Farbwerken für die freundliche Ueberlassung des β-Amidoanthrachinons bestens gedankt.

Zürich. Technisch-chemisches Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnicums.

---

11. Robert E. Schmidt: Ueber Anthrachinon-α-sulfosäuren.

(Eingegangen am 18. December 1903.)

Die Publication von M. Iljinsky auf Seite 4194 des soeben erschienenen Heftes 16 [1903] dieser Berichte: »Darstellung isomerer Sulfosäuren mittels Katalyse«, veranlasst mich zu folgender Mittheilung, durch welche einerseits meine Priorität sowie diejenige der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld gewahrt werden, andererseits weitere Beiträge zur Kenntniss dieser interessanten Sulfosäuren geliefert werden sollen.

Vor langer Zeit, und zwar schon vor Bekanntwerden des Phtalsäurepatentes (D. R.-P. 91202) der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik[3]) hatte ich in den hiesigen Farbenfabriken die sogenannte katalytische Wirkung kleiner Mengen Quecksilber in verschiedenen Fällen beobachtet und genauer studirt. Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen habe ich nun auch gefunden, dass bei der Sulfirung des Anthrachinons der Zusatz geringer Mengen von Quecksilber oder Quecksilbersalzen bewirkt, dass der Eintritt der Sulfogruppen nicht wie

---

[1]) Diese Berichte 15, 1798 [1882]. [2]) Diese Berichte 21, 1168 [1888].

[3]) bei welchem es sich, entgegen der Meinung von Iljinsky, auch um eine Wirkung kleinster Mengen handelt, da es nicht nothwendig ist, wie in der Patentschrift angegeben, so grosse Mengen Quecksilber anzuwenden; ganz erheblich kleinere Mengen genügen schon.

gewöhnlich in β-(meta-), sondern, bei richtiger Arbeitsweise, ausschliesslich oder fast ausschliesslich in α-(ortho-)Stellung stattfindet.

Wie Iljinsky bereits angegeben, erhält man so bei gelinder Sulfirung Anthrachinon-α-monosulfosäure, bei stärkerer Sulfirung ein Gemisch von Anthrachinon-1.5- und -1.8-Disulfosäure.

Das auf die Darstellung der α-Monosulfosäure bezügliche Patent (P. A. F. 17100 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld), welches eine genaue Charakteristik dieser Säure enthält, wurde in Deutschland am 27. December 1902 eingereicht. Ausgelegt, also zur öffentlichen Kenntniss gebracht, wurde diese Patentanmeldung am 15. October 1903, mithin 6 Wochen früher als der Eingang der Mittheilung von Iljinsky an die »Berichte«. Die Priorität der ersten Veröffentlichung dieser interessanten Reaction kommt daher den Elberfelder Farbenfabriken zu. Das die Darstellung der 1.5- und 1.8-Disulfosäure betreffende Patent (P. A. F. 17124 der Farbenfabriken) wurde in Deutschland am 31. December 1902 eingereicht. Das entsprechende französische Patent ist am 16. November ds. Js. bekannt geworden.

Zur Ergänzung der bereits von Iljinsky skizzirten Darstellungsweise dieser Sulfosäuren möge hervorgehoben werden, dass das Quecksilber bezw. dessen Verbindungen zweckmässig in möglichst fein vertheilter Form zur Anwendung gelangen soll, offenbar weil die Löslichkeit dieser Substanzen in concentrirter Schwefelsäure äusserst gering ist, sodass beispielsweise bei Anwendung von grobkrystallisirtem Mercurisulfat die Bildung von α-Sulfosäuren gegenüber derjenigen von β-Säuren sehr zurücktritt, wahrscheinlich weil nicht genügend Quecksilber in Lösung geht, eine Beobachtung, die auch Iljinsky gemacht hat (S. 4199), ohne eine Erklärung dafür zu geben. Die Säuren bezw. ihre Alkalisalze können ausserordentlich leicht und bequem isolirt und rein dargestellt werden, ohne dass es der immerhin lästigen Darstellung der Calciumsalze bedarf. Folgende genaue Vorschriften dürften daher den Fachgenossen willkommen sein.

Zur Darstellung der Anthrachinon-α-monosulfosäure werden 100 g Anthrachinon mit 1 g Mercurosulfat innig zerrieben und mit 120 g Oleum von 20 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt unter Rühren ca. 1 Stunde lang auf 150° erhitzt. Die Masse wird hierauf mit 1400 ccm Wasser vermischt, das Ganze durchgekocht und von dem unangegriffenen Anthrachinon abfiltrirt. Das klare Filtrat wird auf 80—90° erhitzt und langsam mit 60 ccm einer gesättigten Chlorkaliumlösung versetzt, wobei sich das anthrachinon-α-monosulfosaure Kalium in glänzenden, hellgelben Blättchen abscheidet. Dieselben werden noch warm (60—70°) abgenutscht, mit kaltem Wasser gewaschen und sind dann völlig rein. Ausbeute ca. 75 pCt. der Theorie (auf das sulfirte Anthrachinon berechnet).

Zur Darstellung der 1.5- und 1.8-Disulfosäure werden 100 g Anthrachinon mit 1 g gefälltem Quecksilberoxyd innig vermischt und in 200 g Oleum von 40—45 pCt. Schwefelsäureanhydridgehalt eingetragen. Man erhitzt nun auf ca. 130°, wobei in der Regel unter Selbsterwärmung eine starke Reaction eintritt. Zweckmässig sorgt man dafür, dass die Temperatur 150—160° nicht überschreitet und erhitzt so lange, bis eine in Wasser gegossene Probe sich darin vollkommen klar löst, und bis das freie Anhydrid ganz oder fast ganz verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die gebildete 1.5-Disulfosäure in wohlausgebildeten Krystallen quantitativ ab, während die 1.8-Säure gelöst bleibt. Nach dem Erkalten und nachdem man das Sulfirungsgemisch mit 100 - 200 g Schwefelsäure von 60° Bé vermischt hat, werden die Krystalle der 1.5-Disulfosäure über Asbest abgesaugt und mit etwas Schwefelsäure von 60° Bé gewaschen. Die von der 1.5-Säure abfiltrirte Schwefelsäurelösung wird mit der Hälfte Wasser vermischt, worauf sich dann beim Erkalten die 1.8-Säure in Nadeln abscheidet.

Die so erhaltenen 1.5- und 1.8-Disulfosäuren können aus Salzsäure umkrystallisirt werden, woraus beide in langen, hellgelben Nadeln krystallisiren. Zweckmässiger noch werden die wie oben angegeben erhaltenen, freien Säuren durch Lösen in nicht zu wenig heissem Wasser und Versetzen dieser heissen Lösung mit Chlorkaliumlösung in ihre ziemlich schwer löslichen und sehr charakteristischen Kaliumsalze verwandelt. Man erhält so das neutrale Kaliumsalz der Anthrachinon-1.5-disulfosäure in Form von quadratischen Blättchen mit abgerundeten Ecken, welche sich oft rosettenförmig vereinigen. Das Kaliumsalz der 1.8-Säure hingegen bildet lange, feine Nadeln, welche Krystallwasser enthalten.

In ganz analoger Weise lassen sich die etwas leichter löslichen, ebenfalls schön krystallisirenden Natriumsalze der beiden Säuren darstellen. Da dieselben jedoch je nach der Art und Weise ihrer Abscheidung in verschiedenen Formen (mit verschiedenem Wassergehalt) krystallisiren, sind dieselben zur Charakteristik der beiden Säuren weniger geeignet als die Kaliumsalze, welche ausserdem noch einen sicheren mikroskopischen Nachweis gestatten.

Ehe ich zur chemischen Charakterisirung dieser α-Sulfosäuren näher eingehe, sei noch eine andere, von Hrn. Dr. K. Thun ausgearbeitete Bildungsweise derselben beschrieben. Erhitzt man nämlich α-Nitroanthrachinone mit wässerigen Lösungen von neutralen Alkalisulfiten, so findet ein recht glatter Austausch der Nitrogruppen durch die Sulfogruppe statt[1]). So erhält man aus α-Mononitroanthrachinon die Anthrachinon-α-monosulfosäure, aus 1.5- und 1.8-Dinitroanthrachinon die 1.5- und 1.8-Anthrachinondisulfosäure. Aus der Claus-

[1]) Die Reaction ist ebenfalls von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. unter Patentschutz gestellt.

schen sogenannten α-Nitroanthrachinonsulfosäure[1]) entsteht Anthrachinon 1.6-disulfosäure, aus der Claus'schen sogenannten β-Nitroanthrachinonsulfosäure hingegen Anthrachinon-1.7-disulfosäure. α-Nitroalizarin liefert nach diesem Verfahren die sogenannte Alizarinpurpursulfosäure von v. Perger, welche so leicht zugänglich geworden ist.

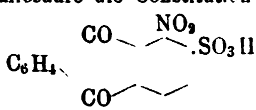
Bei diesem Verfahren genügt es, die betreffenden, möglichst fein zertheilten Nitroanthrachinonderivate mit einer 10-procentigen Natriumsulfitlösung so lange zu kochen, bis der Nitrokörper ganz oder zum grössten Theil verschwunden ist. Beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich, eventuell nach Zusatz von Kochsalz, das Natriumsalz der gebildeten Sulfosäure ab. Um Spuren von durch Reduction entstandener, die Krystalle röthlich färbender Amidoverbindungen zu entfernen, krystallisirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure und einiger Tropfen Natriumnitrit um.

Was nun das chemische Verhalten dieser α-Sulfosäuren anbelangt, so ist in denselben die Sulfogruppe ziemlich reactionsfähig. Die Umwandelung in die betreffenden Oxyanthrachinone durch Erhitzen mit Kalkmilch hat bereits Iljinsky erwähnt[2]). Da Letzterer jedoch keine näheren Angaben darüber macht, sei hier mitgetheilt, dass die Reaction (nach Versuchen von Hrn. P. Tust) sehr leicht verläuft, wenn man die betreffende Sulfosäure mit 1—2 Theilen Kalk und 10—20 Theilen Wasser einige (4—8) Stunden auf 180—200° erhitzt. Die 1.5-Säure liefert Anthrarufin, die 1.8-Säure Chrysazin.

Wichtig für die Charakterisirung der Säuren ist auch ihr Verhalten gegen Ammoniak und gegen primäre Alkylamine. Beim Erhitzen mit diesen Basen in wässriger Lösung auf höhere Temperatur wird die Sulfogruppe durch den betreffenden Aminrest ersetzt, und man

---

[1]) Diese Berichte 15, 1514 [1882]. Nach Lifschütz (Dissertation, Berlin 1885, S. 41 ff.; siehe auch Beilstein, 3. Auflage, III, 417) soll die Claus'sche α-Nitroanthrachinonsulfosäure die Constitution



haben. Dies ist jedoch falsch, wie in den hiesigen Farbenfabriken und auch von den Höchster Farbwerken nachgewiesen worden ist. Die sogenannte α-Säure von Claus hat vielmehr die Constitution 1-Nitro-6-sulfo, die β-Säure ist 1-Nitro-7-sulfo. Demnach sind auch die in der deutschen Patentschrift Nr. 105634 gegebenen Constitutionsformeln zu berichtigen, bei welchen die Sulfogruppen sich in anderem Kern als die übrigen Substituenten befinden müssen.

[2]) Für dieses zum Patent angemeldete Verfahren haben die Elberfelder Farbenfabriken ebenfalls die Priorität.

erhält die entsprechenden Amidoanthrachinone (α-Monamido-, 1.5- und 1.8-Diamido-Anthrachinon) bezw. die entsprechenden Alkylamidoanthrachinone. Namentlich letztere, durch ihre prächtigen Krystalle ausgezeichneten (im D. R.-P. 144634 der Elberfelder Farbenfabriken bereits beschriebenen) Verbindungen sind zur chemischen Charakterisirung der Anthrachinon-α-sulfosäuren sehr geeignet. Erhitzt man beispielsweise 1.5-Anthrachinondisulfosäure oder ein Salz derselben mit 5-procentiger Monomethylaminlösung im Rohr einige Stunden auf 190°, so besteht nach dem Erkalten der Röhreninhalt aus einem Brei prachtvoller, metallisch glänzender Krystalle vom *symm.* 1.5-Dimethyldiamidoanthrachinon, welche nach Trennung von der Mutterlauge und Auswaschen mit heissem Wasser ganz rein sind. Als Zwischenproducte bilden sich hierbei durch halbe Substitution die schön krystallisirenden 1.5- bezw. 1.8-Methylamido-anthrachinonsulfosäuren,

$$C_{14}H_6O_2<\begin{matrix}NH.CH_3\\SO_3H\end{matrix}.$$

Erhitzt man die Anthrachinon-α-sulfosäuren oder ihre Salze mit methylalkoholischem Kali, so werden die Sulfogruppen durch die Methoxylgruppe ersetzt unter Bildung der betreffenden Methoxyanthrachinone (Methyläther des Erythrooxyanthrachinons, Dimethyläther des Anthrarufins und Chrysazins), welche schon früher von anderer Seite auf anderem Wege erhalten und beschrieben worden sind (D. R.-P. 75054 und 77818). Beim Erhitzen der Anthrachinon-α-sulfosäuren mit einer Lösung von Phenolkalium in überschüssigem Phenol werden nach Beobachtungen von Hrn. Dr. P. Nüesch durch Substitution der Sulfogruppen die bis dahin noch unbekannten Phenyläther der Oxyanthrachinone erhalten, reactionsfähige Körper, von denen eine grössere Anzahl in einer demnächst zur Auslage gelangenden Patentanmeldung genau beschrieben sind.

Beim Behandeln mit Zinkstaub und Ammoniak wird die Anthrachinon-α-monosulfosäure (nach Versuchen von Hrn. P. Tust) zur Anthracen-α-monosulfosäure reducirt, welche beim Schmelzen mit Aetzalkalien das bisher nicht bekannte α-Anthrol liefert. Werden 30 g anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium mit 500—750 ccm Ammoniak (20-procentig) und 70 g Zinkstaub 10—12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so wird die erst intensiv rothgelbe Lösung langsam entfärbt. Saugt man nun heiss ab, so krystallisirt aus dem Filtrat das Kaliumsalz der gebildeten Anthracen-α-monosulfosäure in fast farblosen Blättern aus.

Werden dieselben mit 5 Theilen Aetzkali bei 170—180° verschmolzen, die Schmelze dann möglichst schnell in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, so scheidet sich das gebildete α-Anthrol in

schwach grau gefärbten Flocken ab. Zur Reindarstellung werden dieselben in kochendem Eisessig gelöst, mit Thierkohle gekocht, filtrirt und das Filtrat bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das α-Anthrol in schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättern, welche bei ca. 152° schmelzen, ab.

Behandelt man 1 Theil anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium mit 20 Theilen Oleum von 80 pCt. Schwefelsäureanhydrid-Gehalt längere Zeit bei 30—35°, so findet eine glatte Oxydation zu einer neuen Purpurinsulfosäure (1.2.4-Trioxyanthrachinon-5- oder -8-Sulfosäure) statt.

Durch Nitriren der Anthrachinon-α-monosulfosäure entstehen in theoretischer Ausbeute zwei neue Nitroanthrachinonsulfosäuren mit den Substituenten in 1.5- und 1.8-Stellung, welche sich ausserordentlich leicht rein darstellen lassen[1]). Zur Darstellung derselben werden 100 g anthrachinon-α-monosulfosaures Kalium in 750 g concentrirter Schwefelsäure (96-proc.) gelöst und unter Rühren 50 g Salpetersäure von 45½° Bé. einlaufen gelassen. Man erwärmt das Ganze auf 80—90°, wobei sich die gebildete 1.5-Nitrosulfosäure in schönen Krystallen abscheidet, während die mitentstandene 1.8-Nitrosulfosäure in Lösung bleibt. Man lässt 6—8 Stunden bei dieser Temperatur rühren, kühlt dann ab und saugt die 1.5-Nitrosulfosäure über Asbest ab. Das Filtrat wird in 1200—1500 ccm Wasser gegossen, worauf beim Erkalten die 1.8-Nitrosulfosäure auskrystallisirt. Die freien Nitrosäuren können aus Wasser umkrystallisirt werden, oder man führt sie durch Lösen in heissem Wasser und Versetzen mit Chlorkaliumlösung in die ziemlich schwer löslichen, charakteristischen Kaliumsalze über. Das Kaliumsalz der 1.5-Nitroanthrachinonsulfosäure krystallisirt in scharf begrenzten Tafeln (Rhomben oder Rhomben mit abgeschnittenen Ecken), dasjenige der 1.8-Säure in Nadeln.

Durch Reduction der Nitrosulfosäuren erhält man mit Leichtigkeit die entsprechenden, schön krystallisirenden 1.5- und 1.8-Amidosulfosäuren. Zu deren Darstellung suspendirt man z. B. 5 g 1.5-nitroanthrachinonsulfosaures Kalium in 200 ccm heissem Wasser und giebt dazu eine ebenfalls heisse Lösung von 20 g krystallisirtem Schwefelnatrium in 200 ccm Wasser und 20 ccm 30-procentiger Natronlauge. Unter vorübergehender Grünfärbung (Bildung des Hydroxylaminderivates) wird die Flüssigkeit rasch rothbraun gefärbt, und schon in der Wärme scheidet sich das Natriumsalz der 1.5-Amidoanthrachinonsulfosäure in langen, flachen, rothbraunen Krystallen ab, welche nach dem Abkühlen abgenutscht und mit kaltem Wasser gewaschen

---

[1]) Das Verfahren ist ebenfalls den Elberfelder Farbenfabriken durch die Patentanmeldung F 17153 vom 17. Januar 1903 geschützt.

werden. In genau der gleichen Weise wird das Natriumsalz der 1.8-Amidoanthrachinonsulfosäure dargestellt, welches sich ebenfalls aus der Reductionsflüssigkeit prächtig krystallisirt abscheidet.

Beide Amidosulfosäuren lösen sich mit orangebrauner Farbe in Wasser, beim Zusatz von überschüssiger Salzsäure wird die Lösung farblos, und es scheiden sich farblose Krystalle ab, welche wohl ein intermolekulares Salz der Amidosulfosäuren darstellen dürften.

Diese Amidosulfosäuren sind mancher Umwandelung fähig. Sie lassen sich diazotiren und mit Phenolen und Aminen kuppeln. Beim Erhitzen mit Kalkmilch auf höhere Temperatur erhält man 1.5- und 1.8-Amidooxyanthrachinon. Beim Erhitzen mit Methylamin entstehen 1.5- und 1.8-Monomethyl-diamidoanthrachinon,

$$C_{14}H_6O_2<\begin{matrix}NH.CH_3 & (1) \\ NH_2 & (5 \text{ oder } 8)\end{matrix}.$$

Erwärmt man die oben beschriebenen Nitroanthrachinonsulfosäuren mit einer verdünnten, wässrigen Methylaminlösung auf 50—70°, so wird die Nitrogruppe durch den Methylaminrest ersetzt, und man erhält die bereits erwähnten 1.5- und 1.8-Methylamidoanthrachinonsulfosäuren. Bei stärkerer Einwirkung (Erhitzen im Rohr auf 150—170°) wird auch die Sulfogruppe durch den Methylaminrest ersetzt, und man erhält *symm.* 1.5- bezw. 1.8-Dimethyldiamidoanthrachinon.

Lediglich als Beispiel, welche grosse Anzahl von derartigen Anthrachinonderivaten sich darstellen lässt, sei hier erwähnt, dass die obigen Nitrosulfosäuren durch Erwärmen mit Dimethylamin oder Piperidin in die entsprechenden Dimethylamido- oder Piperidoanthrachinon-Sulfosäuren verwandelt werden können. Ersetzt man dann in den so erhaltenen Sulfosäuren tertiärer Amine die Sulfogruppe durch die Reste primärer Alkylamine, wie z. B. Monomethylamin, so resultiren Anthrachinonderivate, welche sowohl secundäre als auch tertiäre Amidogruppen enthalten.

Alle diese Körper, deren Darstellung bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien keinerlei Schwierigkeit bietet, zeichnen sich durch eminentes Krystallisationsvermögen aus. Eine grosse Anzahl derartiger Verbindungen sind bereits in den deutschen Patenten 136777, 136778, 139581, 144634 der Farbenfabriken Friedr. Bayer & Co. so genau beschrieben, dass es genügt, auf diese Patentschriften hinzuweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass durch Einwirkung von neutralen Alkalisulfiten auf die 1.5- und 1.8-Nitroanthrachinonsulfosäuren unter Ersatz der Nitrogruppen durch die Sulfogruppen die eingangs beschriebenen 1.5- bezw. 1.8-Anthrachinondisulfosäuren in glatter Weise erhalten werden.

Elberfeld, 16. Decbr. 1903. Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co.

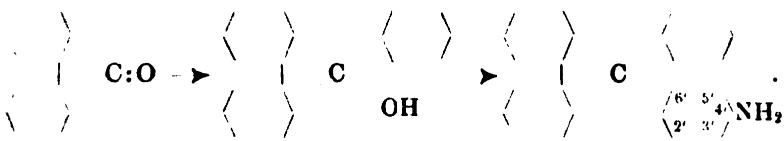
12. F. Ullmann und R. von Wurstemberger: Ueber Derivate des Biphenylendiphenylmethans.

(Eingegangen am 18. December 1903.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit A. Münzhuber gezeigt[1]), dass Triphenylcarbinol sich ausserordentlich leicht durch Condensation mit salzsaurem Anilin in Aminotetraphenylmethan verwandeln lässt.

Wie wir fanden, verhält sich das Biphenylenphenylcarbinol dem Triphenylcarbinol analog, indem es mit der grössten Leichtigkeit in Biphenylenaminodiphenylmethan übergeführt werden kann. Ebenso leicht wie Anilin reagiren secundäre und tertiäre aromatische Amine unter Bildung der entsprechenden Biphenylenalkylaminodiphenylmethanderivate.

Das als Ausgangsmaterial dienende Biphenylenphenylcarbinol wurde aus Fluorenon und Bromphenylmagnesium gewonnen.



Experimenteller Theil.

Biphenylen-phenyl-carbinol, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix} \!>\! C \!<\! \begin{matrix} C_6H_5 \\ OH \end{matrix}$.

In einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben werden 2 g Magnesium in einem Gemisch von 17.4 g Brombenzol und 20 g wasserfreiem Aether in bekannter Weise gelöst und 10 g destillirtes Fluorenon in kleinen Portionen unter Abkühlen hinzugefügt. Dasselbe löst sich unter lebhafter Reaction auf. Die Lösung färbt sich schwach grün, und nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss beginnt das Condensationsproduct, sich als graue Masse auszuscheiden. Nach einstündigem Erwärmen ist die Umsetzung beendigt: man saugt die Magnesiumverbindung ab (Stofffilter), wäscht mit wenig Aether nach und zersetzt dieselbe schliesslich durch Eintragen in sehr verdünnte Schwefelsäure. Nachdem die erste Reaction vorbei ist, kocht man auf und lässt dann erkalten. Hierbei scheidet sich das Biphenylenphenylcarbinol als schwach gefärbte, allmählich krystallinisch erstarrende Masse aus. Dieselbe wird in Aether gelöst und zur stark concentrirten Lösung etwas Ligroïn hinzugefügt. Nach längerem Stehen bilden sich in der gelbbraun gefärbten Flüssigkeit grosse, glänzende, wohlausgebildete Prismen von Biphenylenphenylcarbinol (9.8 g).

[1]) Diese Berichte 36, 404 [1903].

Dieselben schmelzen bei 106°. Für die Analyse wurde ein Theil aus Ligroïn umkrystallisirt, wodurch man das Carbinol in glasglänzenden Krystallen erhält, die bei 107° schmelzen.

0.1010 g Sbst.: 0.3286 g CO_2, 0.0478 g H_2O.

$C_{19}H_{14}O$. Ber. C 88.4, H 5.4.
Gef. » 88.7, » 5.3.

Das Biphenylenphenylcarbinol löst sich nicht in Wasser; Alkohol löst in der Kälte wenig, recht gut in der Siedehitze. Benzol und Aether nehmen die Substanz bereits in der Kälte in reichlichen Mengen auf. Hochsiedendes Ligroïn löst sehr wenig des Carbinols bei gewöhnlicher Temperatur, dagegen ziemlich viel in der Wärme.

Englische Schwefelsäure löst mit gelbbrauner Farbe, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser scheidet sich das Carbinol wieder in weissen Flocken aus.

Biphenylen-phenyl-methan, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}$.

Dieser Kohlenwasserstoff bildet sich aus dem soeben beschriebenen Carbinol durch Reduction mit Zink und Eisessig bei Gegenwart von Salzsäure.

2 g Biphenylenphenylcarbinol werden in 50 ccm Eisessig gelöst, 10 ccm (25-proc.) Salzsäure hinzugefügt und erwärmt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder gelöst ist. Hierauf giebt man 2 g Zinkstreifen und 1 g Zinkstaub hinzu und erhitzt während $1^1/_2$ Stunden unter Rückfluss zum Sieden. Man giesst dann die schwach gelb gefärbte Lösung von dem unangegriffenen Zink ab und lässt erkalten, wobei sich 1.8 g Biphenylenphenylmethan ausscheiden.

Das so gewonnene Biphenylenphenylmethan ist sehr rein und schmilzt bei 144°. Der Schmelzpunkt steigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol nur auf 145°.

0.1090 g Sbst.: 0.3754 g CO_2, 0.0562 g H_2O.

$C_{19}H_{14}$. Ber. C 94.2, H 5.8.
Gef. » 93.9, » 5.7.

Die so dargestellte Substanz bildet schöne, farblose, dem Fluoren ähnliche Krystallblättchen, die scharf bei 145° schmelzen. Sie sind schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Die Lösung ist farblos und fluorescirt blau. Benzol löst den Kohlenwasserstoff leicht auf. Schüttelt man diese blau fluorescirende Lösung mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Säure nicht, während eine Benzollösung des Biphenylenphenylcarbinols beim Schütteln mit Schwefelsäure das gesammte Carbinol an die Säure abgiebt, die sich hierbei gelbbraun färbt. Das Biphenylenphenylmethan ist in allen

seinen Eigenschaften völlig identisch mit der von Hemilian[1]) durch Destillation von Triphenylchlormethan dargestellten Substanz. Für die Herstellung grösserer Mengen dieses schönen Kohlenwasserstoffes dürfte die soeben beschriebene Methode die geeignetste sein, da sie bedeutend einfacher ist und bessere Ausbeuten liefert als die von Hemilian[2]), H. Schwarz[3]), sowie von R. Meyer und E. Saul[4]) angegebenen Verfahren.

Biphenylen-phenyl-4'-aminophenyl-methan,

$$\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > C < \begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

5 g Biphenylenphenylcarbinol, 7.5 g salzsaures Anilin und 30 ccm Eisessig werden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich etwas dunkler, und alsbald scheidet sich das Condensationsproduct als sandiges, farbloses Krystallpulver aus. Nach einstündigem Kochen lässt man erkalten, filtrirt das ausgeschiedene salzsaure Salz des Biphenylenphenylamidophenylmethans ab, wäscht mit Alkohol etwas aus und trocknet es (5.5 g).

Das Salz schmilzt unter Zersetzung gegen 220—230°. Behufs Ueberführung in die Base, erhitzt man das Chlorhydrat mit verdünnter Sodalösung längere Zeit zum Sieden, filtrirt die farblose Base ab und wäscht sie gut mit Wasser aus (5 g). Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol erhält man sie völlig rein.

0.1288 g Sbst.: 0.4260 g CO_2, 0.0682 g H_2O. — 0.1381 g Sbst.: 5.7 ccm N (22°, 734 mm).

$C_{25}H_{19}N$. Ber. C 90.1, H 5.7, N 4.2.
Gef. » 90.2, » 5.8, » 4.5.

Das Biphenylen-phenyl-4'-aminophenyl-methan bildet farblose Krystalle, die bei 179° schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn. Kaltes Benzol nimmt dieselben schwierig, siedendes dagegen ausserordentlich leicht auf. Auch Eisessig löst die Substanz gut, die Lösung bleibt farblos auf Zusatz von englischer Schwefelsäure.

Das Biphenylen-phenyl-4'-acetaminophenyl-methan bildet sich leicht durch kurzes Kochen des Aminoderivates mit Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von etwas Natriumacetat. Nach beendigter Umsetzung wird das Acetylderivat durch Zusatz von Wasser als schwach gefärbte, halbfeste Masse ausgefällt, die allmählich krystallinisch wird. Krystallisirt man dieselbe aus Benzol um, so erhält man farblose Krystalle, die bei 125° unter Aufschäumen theilweise schmelzen, bei 130° wieder erstarren und dann scharf bei 210° von neuem völlig schmelzen. Der erste Schmelzpunkt rührt von Krystall-

[1]) Diese Berichte 7, 1208 [1874]. [2]) Diese Berichte 11, 202 [1878].
[3]) Diese Berichte 14, 1522 [1881]. [4]) Diese Berichte 25, 3587 [1892].

eisessig her, der sehr schwierig zu entfernen ist. Wir haben daher das Acetylderivat mit ganz verdünnter Sodalösung aufgekocht, und erhielten dann nach dem Krystallisiren aus Benzol ein Product, das direct scharf bei 213.5° schmilzt.

0.1562 g Sbst.: 0.4970 g CO_2, 0.0800 g H_2O.

$C_{27}H_{21}ON$. Ber. C 86.4, H 5.6.

Gef. » S6.7, » 5.7.

Das Biphenylen-phenyl-acetaminophenyl-methan bildet farblose Krystalle, die bei 213.5° schmelzen. Es löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, schwierig in Benzol und sehr wenig in Ligroïn.

Biphenylen-diphenyl-methan-4'-azodimethylanilin,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{array} > C < \begin{array}{l} C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{array}.$$

Für die Herstellung des Azofarbstoffes löst man das Biphenylenamino-diphenylmethan in Eisessig, fügt etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, leitet salpetrige Säure ein oder diazotirt mit Amylnitrit und fällt hierauf die Diazoniumverbindung mit Aether als gelbe, allmählich krystallinisch erstarrende Masse aus. Man wäscht dieselbe mit Aether aus, löst sie in wenig Eisessig und fügt Dimethylanilin hinzu. Die Lösung färbt sich sofort roth, und nach längerem Stehen scheidet sich der Azofarbstoff in rothen Blättchen aus.

0.1504 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{33}H_{27}N_3$. Ber. N 9.0. Gef. N 8.9.

Das Biphenylendiphenylmethan-4'-azodimethylanilin bildet schöne, grosse, rothe Blättchen, die bei 192° schmelzen. Benzol löst dieselben leicht mit gelber Farbe, Alkohol schwieriger. Fügt man zur alkoholischen Lösung etwas Salzsäure, so färbt sich die Lösung violet. Eisessig löst die Base mit orangerother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich die gelbrothe Base aus. Fügt man einige Tropfen Salzsäure hinzu, so scheidet sich das Chlorhydrat in blaurothen, feinen Krystallen aus, die in dünner Schicht rein blau erscheinen.

Biphenylen-phenyl-4'-dimethylaminophenyl-methan,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{array} > C < \begin{array}{l} C_6H_4.N(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \end{array}.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man 1 g Biphenylenphenylcarbinol mit 1.5 g Dimethylanilin, 10 ccm Eisessig und 1 ccm rauchender Salzsäure unter Rückfluss zum Sieden. Die Lösung färbt sich ganz schwach grün, und nach 4 Stunden bleibt die heisse Flüssigkeit beim Verdünnen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure klar. Nach einiger Zeit scheidet sich aus der Lösung, das salzsaure Salz des Biphenylendimethylaminodiphenylmethans in kleinen Krystallen aus (1.4 g). Das Salz wird durch Kochen mit verdünnter Lauge zersetzt und die daraus in Freiheit gesetzte Base (1.25 g) nach dem Trocknen aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt.

Das so gewonnene Biphenylen-phenyl-dimethylamino-phenyl-methan krystallisirt in schwach gefärbten, grossen, sternförmig gruppirten Prismen, die bei 141.5° schmelzen. Sie sind schwer löslich in siedendem Alkohol, gut löslich in heissem Eisessig. Die Lösungen bleiben beim Verdünnen mit starker Salzsäure klar.

0.1648 g Sbst.: 6 ccm N (17°, 730 mm).

$C_{27}H_{23}N$. Ber. N 3.9. Gef. N 4.0.

Biphenylen-4'-methylamino-3'-tolyl-phenyl-methan,

$$\begin{matrix}C_6H_4\\ \cdot\\ C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_3<\begin{matrix}NH.CH_3\\ CH_3\end{matrix}\\ C_6H_5\end{matrix}.$$

Dieses Condensationsproduct bildet sich mit vorzüglicher Ausbeute, wenn man 1 g Biphenylenphenylcarbinol, 1.5 g Monomethyl-*o*-toluidin, 10 ccm Eisessig und 1 ccm rauchender Salzsäure während 2 Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich erst braun, dann schwach roth, und nach 12-stündigem Stehen haben sich 1.5 g salzsaures Salz der neuen Base ausgeschieden.

Dasselbe schmilzt unscharf bei 140—146° und zersetzt sich bei 160°. Es ist unlöslich in Wasser; Alkohol und Eisessig nehmen es in der Hitze gut auf.

0.2502 g Sbst.: 0.0855 g AgCl.

$C_{27}H_{23}N.HCl$. Ber. Cl 8.9. Gef. Cl 8.5.

Die durch Kochen mit Sodalösung daraus gewonnene Base krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und wenig Ligroïn in sehr gut ausgebildeten, grossen, glänzenden, farblosen Prismen, die bei 190.5° schmelzen. Sie lösen sich schwer in Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

0.1628 g Sbst.: 5.9 ccm N (712°, 18 mm).

$C_{27}H_{23}N$. Ber. N 3.9. Gef. N 4.0.

Biphenylen-phenyl-4'-oxyphenyl-methan, $\begin{matrix}C_6H_4\\ \cdot\\ C_6H_4\end{matrix}>C<\begin{matrix}C_6H_4.OH\\ C_6H_5\end{matrix}$.

Dieses Phenol bildet sich sehr leicht unter Verwendung der von A. von Baeyer und V. Villiger[1]) für die Herstellung des Oxytetraphenylmethans angegebenen Methode. Man löst 3 g Biphenylenphenylcarbinol, 9 g Phenol in 90 g Eisessig auf und lässt in die Lösung langsam unter Abkühlen 15 g concentrirte Schwefelsäure eintropfen. Die Flüssigkeit färbt sich gelbbraun, und nach Verlauf von 3 Tagen fügt man etwas Wasser hinzu, neutralisirt den grössten Theil der Säure mit starker Natronlauge, kocht auf, saugt das ausgeschiedene Biphenylenoxydiphenylmethan ab und wäscht es mit siedendem Wasser gut aus (3.8 g).

---

[1]) Diese Berichte 35, 3018 [1903].

Das Rohproduct schmilzt gegen 170°. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn erhält man die Substanz in farblosen, asbestartigen, dünnen Krystallen, die bei 191° schmelzen.

0.1314 g Sbst.: 0.4336 g CO_2, 0.0672 g H_2O.

$C_{25}H_{18}O$. Ber. C 89.8, H 5.4.

Gef. » 89.9, » 5.7.

Das Biphenylen-phenyl-oxyphenyl-methan ist unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge. Sehr schwer löslich in Ligroïn, gut in Alkohol, Benzol und Eisessig. Fügt man zur concentrirten, alkoholischen Lösung verdünnte, wässrige Natronlauge, so bleibt die Flüssigkeit klar.

Genf, December 1903. Universitätslaboratorium.

13. Gust. Walther: Eine Modification des neuen Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf.

(Eingegangen am 2. December 1903.)

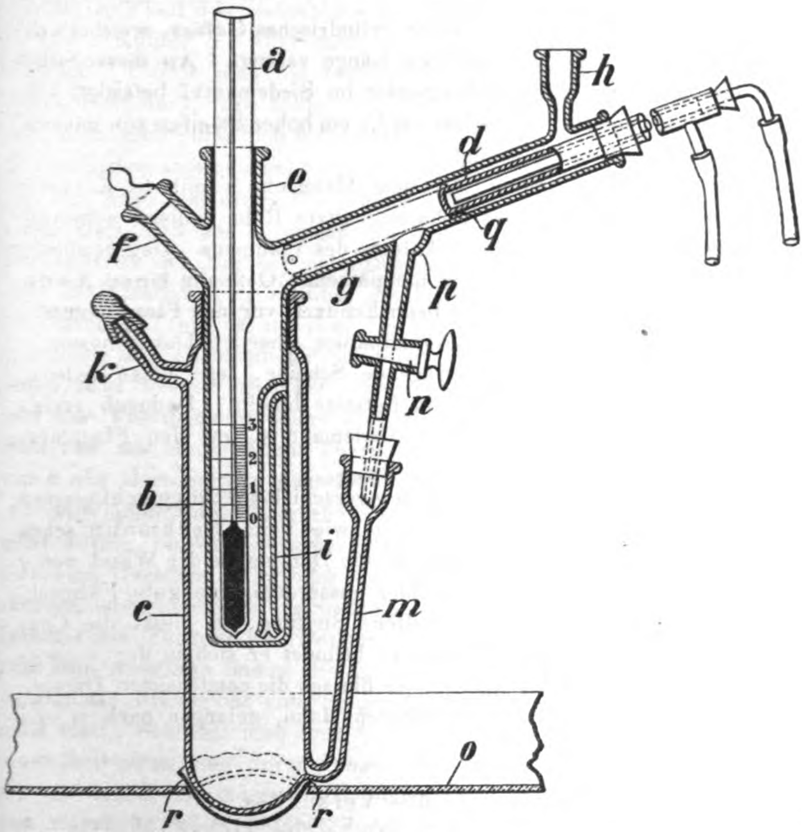
In der Zeitschrift für physikalische Chemie 40, 129 [1900] beschreibt E. Beckmann einen neuen Siedeapparat für Heizen mit strömendem Dampf. Diesem haften noch einige kleine Mängel an: Das Verschmelzen des Apparates zu einem Stück erweist sich als nicht vortheilhaft in Folge der entstehenden Spannungen im Glase, wodurch der Apparat leicht zum Springen neigt. Ebenso zeigt sich der durchbohrte grosse Schliff am Kühler sehr empfindlich, besonders bei Anwendung hochsiedender Lösungsmittel. Dann wird das Lösungsmittel beim Tubus *H* leicht herausgedrückt, meist in Folge zu hohen Standes der Flüssigkeit im Siederohre bei Anwendung von Thermometern mit langem Quecksilbergefässe, und endlich kommt es öfters vor, dass nach dem Einbringen der Substanz und nach der ersten Ablesung die Lösung aus dem Siederohr in den Siedemantel zurückgedrückt wird, wodurch die Bestimmung als verloren gelten kann.

Diese Gründe veranlassten mich, den Apparat etwas anders zu construiren. Dem hier zu beschreibenden Apparat liegt die Construction von McCoy[1]) zu Grunde mit dem eingeschmolzenen Dampfrohr und dem graduirten Siedegefäss. Ich habe nun versucht, das Lösungsmittel, welches bei McCoy als Dampf weggeht, in den Siedemantel zurückzuführen unter Vermeidung grosser Schmelzstellen und Schliffe. Die Grösse des McCoy'schen Apparates wurde bedeutend reducirt.

[1]) Analyse und Constitutionsermittl. org. Verbindungen von H. Meyer, Verl. Springer, S. 276.

Kork und Kautschuk vermeide ich soviel als möglich und ersetze dieselben durch Asbestpapierwickelungen, welche leicht dicht schliessend herzustellen sind.

In Bezug auf die drei Tuben nahm ich das Siedegefäss von Beckmann an und auch den tadellos arbeitenden Rückflusskühler behielt ich bei. Nur wird derselbe zur Vermeidung des durchbohrten Schliffes verschiebbar angebracht.



Beschreibung des Apparates.

Derselbe besteht aus drei Theilen, wenn man vom Thermometer *a* absieht:

1. dem Siederohr *b* mit Ansatztuben, für Thermometer *e*, Kühler *g* und zum Einbringen der Substanz *f*,
2. dem Siedemantel *c* mit den beiden Ansatzrohren *k* und *m*,
3. dem Kühler *d*, welcher verschiebbar mit Asbestwickelung in *g* befestigt wird.

ad 1. Im Siederohr ist innen das Dampfrohr *i* eingeschmolzen, welches an seiner unteren Mündung ausgefranst sein soll. Das Siederohr selbst ist mit einer Millimetertheilung versehen zum Ablesen des Volumens des Lösungsmittels. Endlich trägt der Tubus *g* die Hahnröhre *n*, die bauchig an *g* angesetzt sein soll, und den Stutzen *h*. Durch diesen steht das Siederohr mit der Atmosphäre in Verbindung. Das Thermometer *a* wird mit Asbestpapier im Tubus *e* befestigt. *f* trägt einen eingeschliffenen Glasstopfen.

ad 2. Der Siedemantel ist ein cylindrisches Gefäss, welches sich nach der offenen Seite hin auf 2 cm Länge verengt. An dieser Stelle wird das Siederohr *b* mit Asbestpapier im Siedemantel befestigt.

Ich muss bemerken, dass hier ein $^1/_2$ cm hoher Streifen von dünnem Asbestpapier vollständig genügt.

Der Ansatz *m* kommt mit dem Hahnrohr *n* mittels Korkverschluss in Verbindung. Das links angesetzte Rohr *k* dient zum Ausgleich mit der Atmosphäre beim Ablesen des Volumens. Der gewölbte, geschlossene Theil von *c* wird in die passende Oeffnung einer Asbestplatte gestellt. Damit derselbe beim Erhitzen vor den Flammengasen geschützt ist, schneide ich aus Asbestpapier eine den Durchmesser in der Asbestplatte um 1 cm überragende Scheibe, lege diese Scheibe auf die Oeffnung und drücke *c* in Letztere hinein. Dadurch erzielt man vollständigen Abschluss des Siedemantels von den Flammengasen.

ad 3. Der Kühler *d* lässt sich in *g* verschieben. Am geschlossenen Ende desselben sind die Glaswarzen wie beim Beckmann'schen Kühler. Sie bezwecken, die condensirten Dämpfe an der Wand von *g* zurückzuführen und geben am Kühler ausserdem eine gute Führung. Steht der Kühler in der »gestrichelten« Stellung, so fliesst die Condensationsflüssigkeit in das Siederohr, befindet er sich in der »ausgezeichneten« Stellung, also hinter *p*, so fliessen die condensirten Dämpfe nach *n* ab, gehen durch den geöffneten Hahn, gelangen nach *m* und von da in den Siedemantel.

Ausführung des Versuches.

Entweder aicht man das Siederohr ein für alle Mal mit herausgezogenem Thermometer, liest also nach Constanz des Thermometers jedes Mal das Volumen ab, oder man aicht bei eingesetztem Thermometer, doch muss diese Aichung jedes Mal von neuem geschehen wegen Veränderung des Thermometerstandes beim Einsetzen.

Bei einer Bestimmung füllt man das Lösungsmittel in den Siedemantel *c*. Als Maximum genügen 35 ccm. Dann setzt man das Siederohr mit Asbestwickelung und Kork in den Siedemantel und prüft auf guten Schluss. Der Apparat wird bei *c* mit einer kleinen Klam-

mer an einem Stativ befestigt und ruht auf der Asbestplatte, allenfalls auf einem Ring liegend, am Stativ befestigt.

Tubus *f* und *k* sind geschlossen, dagegen bleibt der Hahn vorläufig geöffnet.

Nun setzt man einen Brenner mit Schornstein unter und erhitzt zum Sieden. Die Dämpfe steigen im Siedemantel in die Höhe, gehen durch das Dampfrohr *i*, condensiren sich zum Theil und gelangen in den oberen Theil des Siederohres bis zu dem in »gestrichelter« Stellung stehenden Kühler *d*. Hier werden sie verflüssigt und gelangen nach *b* zurück. Damit man die erste Ablesung machen kann, muss das Quecksilbergefäss vollständig von siedendem Lösungsmittel umgeben sein; dann zieht man den Kühler zurück, um die condensirten Dämpfe in den Siedemantel zurückzuleiten.

Man liest nun öfters (es genügt 3 Mal) den Siedepunkt des Lösungsmittels und das entsprechende Volumen ab auf folgende Weise: Man entfernt den Brenner unter Ablesung des Siedepunktes, öffnet *k*, zieht das Thermometer bis über die Flüssigkeit unter Abstreichen des anhängenden Tropfens und liest das Volumen ab. Dann schliesst man *k*, schiebt das Thermometer in seine alte Stellung und bringt von neuem zum Sieden. Man liest dann noch einige Male ab, immer, sobald das Thermometer einige Zeit constant stehen bleibt. War das Siederohr mit eingestelltem Thermometer geaicht, so ist nach Oeffnen von *k* ein Herausziehen desselben unnöthig.

Auf einen Vortheil mache ich besonders aufmerksam. Man hat nicht nöthig, bei weggenommener Flamme *k* zu öffnen, und die Flüssigkeit wird trotzdem nicht nach dem Siedemantel zurückgedrückt. Es entsteht wohl innerhalb des Siedemantels ein Vacuum, und die Flüssigkeit hat die Tendenz, im Dampfrohr *i* in die Höhe zu steigen, doch tritt zum Ausgleich immer die Luft in den Siedemantel. Ein Zurücksteigen der Flüssigkeit vom Siederohr in den Siedemantel findet niemals statt. Schliesst man aber den Glashahn, so tritt dieser Fall ein, besonders wenn man durch Blasen den Druck innerhalb des Siedemantels rasch vermindert. Das Siederohr ist also entleert; man öffnet den Glashahn wieder, führt durch *f* die Substanz ein, schliesst *f*, schiebt zum anfänglich rascheren Füllen des Siederohres den Kühler nach vorn und stellt den Brenner unter. Die Operationen wiederholen sich wie bei der Bestimmung des Siedepunktes des Lösungsmittels.

Die Einstellung des Thermometers erfolgt sehr rasch, und braucht man zu einer Bestimmung nicht mehr als eine halbe Stunde.

Den durch schweizerisches Patent und D. R.-G.-M. geschützten Apparat liefert die Firma F. Morin & Sohn in Basel. Derselbe zeichnet

sich durch billigen Preis aus, und zwar besonders deshalb, weil der Mantel, der Kühler und das Siederohr einzeln nachgeliefert werden können.

Einige zur Prüfung des Apparates ausgeführte Bestimmungen[1]).

ccm Lösung	g Substanz	Beobacht. Temperaturerhöh.	g Substanz in 100 ccm Lösung	Gefundenes Molekel-Gew.
Lösungsmittel: Benzol.				
Constante für 100 ccm = 32.0°. Phenanthren: $C_{14}H_{10}$ = 178.				
23.8	0.3350	0.261	1.41	172.6
24.8	0.3350	0.249	1.35	173.4
28.8	0.3350	0.212	1.16	175.4
Lösungsmittel: Aether.				
Constante für 100 ccm = 30.3°. Resorcin $C_6H_4(OH)_2$ = 110.				
25.3	0.2960	0.315	1.17	114.3
25.9	0.2960	0.310	1.14	111.7
27.1	0.2960	0.299	1.09	110.7
Lösungsmittel: Chloroform.				
Constante für 100 ccm = 26.0°. Benzil: $C_6H_5CO.COC_6H_5$ = 210.				
22.3	0.4005	0.220	1.79	212.3
24.57	0.4005	0.212	1.67	200.0
26.25	0.4005	0.188	1.53	211.0
Lösungsmittel: Aethylalkohol.				
Constante für 100 ccm = 15.6°.				
o-Nitrobenzidin: $(NO_2)(NH_2)C_6H_3.C_6H_4(NH_2)$ = 229.				
25.8	0.4609	0.129	1.79	216.0
26.3	0.4609	0.126	1.75	217.0
27.8	0.4609	0.118	1.66	219.2
Lösungsmittel: Phenol.				
Constante für 100 ccm = 32.2°. Diacetyldiamidochinon = 222.				
22.4	0.1516	0.102	0.677	213.6
Lösungsmittel: Wasser.				
Constante für 100 ccm = 5.4°. Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ = 342				
23.3	0.7775	0.049	3.34	367.7
24.8	0.7775	0.046	3.14	368.0
28.2	0.7775	0.041	2.76	363.1
Lösungsmittel: Anilin.				
Constante für 100 ccm = 36.0°. Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ = 169.				
26.7	0.3109	0.256	1.16	163.7
27.1	0.3109	0.251	1.14	164.5

Universitätslaboratorium Basel.

[1]) Die Constanten für 100 ccm sind die von Beckmann angegebenen.

14. Richard Ehrenfeld: Ueber die Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Die HH. Julius Wagner und Felix Hildebrandt wenden sich im vorletzten Heft dieser Berichte[1]) auf Grund maassanalytischer Versuche gegen meine Publication[2]), in welcher ich eine Abspaltung von Wasserstoffionen aus den Methylengruppen der Malonsäure, der Bernsteinsäure und der Glutarsäure experimentell zu beweisen unternommen habe. Nach dem klaren Wortlaute auf Seite 337 dieser Publication gedachte ich »den Beweis für die Dissociationstendenz des Wasserstoffs innerhalb der Methylengruppen« durch Versuche über das specifische Leitvermögen von malonsauren, bernsteinsauren und glutarsauren Alkalisalzen in wässriger Lösung zur Genüge zu erbringen, während ich mir auf Seite 342 vorbehielt, die gleiche Methode der Leitfähigkeitsmessung zum »Aufschlusse über die von Degener[3]) beobachtete anomale Acidität anderer organischer Säuren, so namentlich der zweibasischen Oxysäuren« heranzuziehen. Die Absicht, meinen Beweis auf einer maassanalytischen Grundlage aufzubauen, wie sie die HH. Wagner und Hildebrandt in ihrer Einwendung im Auge haben, war keinesfalls vorhanden. Die wenigen Titrationsversuche legten mir lediglich den Gedanken nahe, einer möglichen Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen durch elektrische Messungen auf den Grund zu kommen. Obzwar die HH. Wagner und Hildebrandt von einer Kritik dieser Messungen, an deren Beweiskraft sie nicht glauben, gütigst absehen, sei es mir dennoch gestattet, auf die Ergebnisse meiner zweiten Publication über das gleiche Thema hinzuweisen, welche am 10. December 1903 bei der Zeitschrift für Elektrochemie eingelaufen ist. Weitere Leitfähigkeitsmessungen in verschiedenen Salzlösungen haben mich bewogen, die Idee einer Abspaltung von Wasserstoffionen aus Methylengruppen oder Hydroxylgruppen von Oxysäuren gänzlich fallen zu lassen und die Erniedrigung der specifischen Leitfähigkeit durch Hinzutropfen von Lauge als Wirkung ganz anderer Ursachen aufzufassen. Der subtile Charakter der zahlreichen Messungen, welche ich in der Art und Weise ausgeführt habe, wie sie in den beiden erwähnten Publicationen des näheren erläutert ist, lässt die Behauptung der HHrn. Wagner und Hildebrandt, dass »die Genauigkeit der maassanalytischen Messung in diesem Falle wohl mindestens ebenso gross ist wie die Messung

[1]) Diese Berichte 36, 4129 [1903].
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 335 [1903].
[3]) Festschrift d. Herzogl. Techn. Hochsch. Braunschweig 1897, 453.

der Leitfähigkeit« als durchaus nicht stichhaltig erscheinen. Es ist die Erwägung nicht unberechtigt, dass bei der erwähnten Art der elektrischen Messung die zahlreichen möglichen Fehlerquellen des titrimetrischen Verfahrens völlig ausgeschlossen sind, so beispielsweise: nicht zweifellose Vollwerthigkeit der Ursubstanz, Einwägung der Letzteren, Ablesung, Aichung der Messgefässe. Zu befürchten sind nur äusserst geringe Temperaturschwankungen im Thermostaten, insoweit sie am Thermometer nicht ablesbar sind, sowie eventuelle Fehler beim Einstellen an der Brücke. Bei einiger Uebung lässt sich die Einstellung an einer Drehbrücke mit Leichtigkeit bis auf 0.2—0.3 mm genau ausführen, dazu kommen die zahlreichen Einzelbestimmungen, denen erst der Mittelwerth entnommen wird.

Zum Schlusse erlaube ich mir, darauf hinzuweisen, dass die von mir als Vergleichssubstanz gewählte Oxalsäure nicht nur puriss. Merck, sondern — wie auf Seite 336 der ersten Publication deutlich zu lesen ist — aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt war. Auch ein »zu scharfes Trocknen« der Bernsteinsäure dürfte ausgeschlossen sein, denn meine Angabe bezieht sich auf »etwa 70° C.«, während die HH. Wagner und Hildebrandt die Bernsteinsäure bei 60° trocknen.

Brünn, den 2. Januar 1903. Labor. des Prof. Habermann, k. k. techn. Hochschule in Brünn.

15. Hermann Grossmann und Heinz Pötter: Ueber den Einfluss der Temperatur auf das specifische Drehungsvermögen stark optisch-activer Verbindungen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 24. December 1903; mitgetheilt in der Sitzung am 14. December 1903 von Hrn. A. Rosenheim.)

Gernez hat zuerst auf die starke Beeinflussung, welche das specifische Drehungsvermögen der Wein- und Aepfel-Säure durch Salze der Molybdän- und Wolfram-Säure erfährt, in einer Reihe von überaus sorgfältigen Arbeiten hingewiesen[1]). Aus dem Auftreten von Maximalpunkten bei gewissen einfachen molekularen Verhältnissen zwischen der organischen Säure und dem anorganischen Salz schloss er auf die Existenz complexer, stark optisch-activer Verbindungen in

[1]) Gernez, Compt. rend. 104, 105, 106, 108, 110, 111, 112.

der wässrigen Lösung. Rosenheim und Itzig[1]) haben dann später 2 Reihen dieser Verbindungen in festem Zustand isolirt und ihr Drehungsvermögen in guter Uebereinstimmung mit Gernez gefunden. Nach ihrer Bildungsweise wurde diesen complexen Verbindungen eine analoge Constitution wie den früher dargestellten Molybdän- und Wolfram-Oxalaten Rosenheim's zugeschrieben[2]). Spätere Arbeiten von Itzig[3]) haben das Material besonders hinsichtlich der complexen Molybdänylmalate erweitert. Klason und Köhler[4]) haben, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, eingehend die Einwirkung von Ammoniumparamolybdat auf die specifische Drehung von Natriumbitartrat untersucht und einige Angaben über die Beeinflussung der Drehung des bei dieser Combination entstandenen Molybdänylweinsäurecomplexes durch die Temperatur gemacht. Aus ihren Angaben geht hervor, dass mit steigender Temperatur die specifische Drehung sinkt. Wir sind nun seit einiger Zeit damit beschäftigt, den Einfluss, welchen die Temperatur auf diese, theilweise durch ihre ausserordentlich grosse Drehung ausgezeichneten Verbindungen ausübt, systematisch zu verfolgen. Ueber diese Versuche soll später im Zusammenhang berichtet werden. Jedoch wollen wir schon jetzt über einen Fall Mittheilung machen, der, soweit uns bekannt, bisher noch nicht beobachtet worden ist. Während bei den bisher untersuchten Verbindungen Erhöhung der Temperatur entweder einseitig drehungssteigernd oder drehungsvermindernd einwirkte, beobachteten wir bei dem Ammoniummolybdänylbimalat, $MoO_3(C_4H_5O_5.NH_4)_2$[5]), das eigenartige Phänomen des Steigens der specifischen Drehung bis zu einem Maximalpunkte, der bei 35° lag, und darauf folgenden Fallens bei höherer Temperatur.

Zur Untersuchung diente ein mit einer Heizvorrichtung versehener Lippich-Landolt'scher Polarisationsapparat mit 3-theiligem Gesichtsfeld[6]), für dessen Ueberlassung wir Hrn. Prof. Heydweiller unseren besonderen Dank aussprechen. Die Länge der aus Jenaer Glas gefertigten Polarisationsröhre betrug 1.0046 dcm, gemessen bei 20°. Zur Bestimmung der Dichte wurde ein Sprengel'sches Pyknometer benutzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet p den Procentgehalt der wässrigen Lösung an Aepfelsäure, p_1 den Gehalt an complexem Salz, d die

[1]) Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 707—718 [1900].

[2]) Rosenheim, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, 352.

[3]) Itzig, diese Berichte 34, 1372—1380, 2391—2401 [1901].

[4]) Klason und Köhler, diese Berichte 34, 3946—3949 [1901].

[5]) Henderson und Barr, Journ. chem. Soc. 75, 542—548. Itzig, diese Berichte 34, 2395 [1901].

[6]) Landolt, Das optische Drehungsvermögen, II. Aufl. 320—323 [1898].

Dichte der Lösung bei den verschiedenen Temperaturen, c die auf p, c_1 die auf p_1 bezogene Concentration, α_D den bei Natriumlicht abgelesenen Winkel, $[\alpha]_D$ die specifische Drehung bezogen auf Aepfelsäure, $[\alpha_1]_D$ dieselbe Grösse bezogen auf das complexe Salz, $[M]_D$ die Molekulardrehung.

$MoO_2(C_4H_5O_5NH_4)_2$.

I. Lösung.

t	p	p_1	d^t_4	c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha_1]_D$	$[M]_D$
10°	12.107	19.343	1.10784	13.413	21.419	−12.26°	−91.0	−57.0	−122.0
20	»	»	1.10518	13.381	21.368	−12.60	−93.7	−58.7	−125.7
30	»	»	1.10185	13.341	21.303	−12.87	−96.0	−60.1	−128.7
35	»	»	**1.09986**	**13.317**	**21.265**	**−12.92**	**−96.6**	**−60.5**	**−129.5**
40	»	»	1.09760	13.289	21.221	−12.88	−96.5	−60.4	−129.3
50	»	»	1.09294	13.233	21.131	−12.81	−96.3	−60.3	−129.2
60	»	»	1.08774	13.170	21.031	−12.69	−95.9	−60.0	−128.6
70	»	»	1.08188	13.099	20.917	−12.42	−94.8	−59.1	−126.5
80	»	»	1.07522	13.018	20.788	−12.08	−92.3	−57.8	−123.8
90	»	»	1.06789	12.929	20.647	−11.70	−90.0	−56.4	−120.7
95	»	»	1.06365	12.878	20.565	−11.48	−88.7	−55.5	−118.9

II. Lösung.

t	p	p_1	d^t_4	c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha_1]_D$	$[M]_D$
10°	6.367	10.167	1.05331	6.706	10.709	−6.10°	−90.6	−56.7	−121.4
20	»	»	1.05080	6.690	10.684	−6.27	−93.3	−58.4	−125.1
30	»	»	1.04767	6.671	10.652	−6.40	−95.5	−59.8	−128.0
35	»	»	**1.04579**	**6.659**	**10.633**	**−6.42**	**−96.0**	**−60.1**	**−128.7**
40	»	»	1.04366	6.645	10.611	−6.40	−95.9	−60.0	−128.5
50	»	»	1.03928	6.617	10.567	−6.36	−95.7	−59.9	−128.2
60	»	»	1.03440	6.586	10.517	−6.23	−94.1	−58.9	−126.2
70	»	»	1.02889	6.551	10.461	−6.07	−92.2	−57.7	−123.6
80	»	»	1.02263	6.511	10.398	−5.87	−89.7	−56.2	−120.3
90	»	»	1.01585	6.468	10.329	−5.65	−86.9	−54.4	−116.5
95	»	»	1.01990	6.443	10.289	−5.55	−85.7	−53.7	−114.8

III. Lösung.

t	p	p_1	d^t_4	c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha_1]_D$	$[M]_D$
10°	3.270	5.222	1.02543	3.353	5.355	−3.02°	−89.7	−56.2	−120.2
20	»	»	1.02312	3.346	5.342	−3.10	−92.2	−57.8	−123.7
30	»	»	1.02024	3.336	5.327	−3.13	−93.4	−58.5	−125.2
35	»	»	**1.01851**	**3.331**	**5.318**	**−3.14**	**−93.8**	**−58.8**	**−125.8**
40	»	»	1.01655	3.324	5.308	−3.13	−93.7	−58.7	−125.6
50	»	»	1.01252	3.311	5.287	−3.07	−92.3	−57.8	−123.7
60	»	»	1.00804	3.296	5.264	−2.98	−90.0	−56.3	−120.6
70	»	»	1.00296	3.280	5.237	−2.85	−86.5	−54.1	−115.9
80	»	»	0.99721	3.261	5.207	−2.68	−81.8	−51.2	−109.6
90	»	»	0.99087	3.240	5.174	−2.49	−76.5	−47.9	−102.5
95	»	»	0.98733	3.229	5.156	−2.41	−74.3	−46.5	− 99.6

Bei weiterer Verdünnung war der Unterschied in den abgelesenen Winkeln bei der Anfangs- und Maximal-Temperatur nicht mehr sehr erheblich; dagegen wurde bei höherer Temperatur ein relativ stärkerer Rückgang beobachtet, wie aus den folgenden Angaben hervorgeht:

IV. Lösung.

t	p	p_1	d^t_4	c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha_1]_D$	$[M]_D$
35°	1.658	2.648	1.00499	1.667	2.661	−1.42°	−84.8	−53.1	−113.7
90	»	»	0.98022	1.626	2.596	−0.92	−56.3	−35.3	− 75.5
				V. Lösung.					
35°	0.835	1.334	0.99770	0.833	1.331	−0.69°	−82.4	−51.6	−110.5
90	»	»	0.97437	0.814	1.300	−0.32	−39.1	−24.5	− 52.5

Im Vergleich zu den Dimolybdänylmalaten[1]) sinkt die specifische Drehung, bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, mit steigender Verdünnung nicht sehr beträchtlich, was auf eine verhältnissmässige Stabilität des Complexes $MoO_2(C_4H_5O_5.NH_4)_2$ schliessen lässt. Ein ähnliches Verhalten beobachteten schon Rosenheim und Itzig bei der Untersuchung des analog constituirten Natriummolybdänyltartrats[2]). Wir haben eine Lösung des Kaliumsalzes durch Kochen von Molybdänsäure (1 Mol.) mit Kaliumbitartratlösung (2 Mol.) dargestellt und polarimetrisch untersucht. Hierbei stellten wir mit steigender Temperatur eine Abnahme der specifischen Drehung fest, ohne dass ein Maximum, wie es beim Molybdänylmalat auftrat, beobachtet wurde. Es wurden hier nur 4 Temperaturen in Intervallen von 25° untersucht, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht.

$MoO_2(C_4H_5O_6K)_2$.

I. Lösung.

t	p	p_1	d^t_4	c	c_1	α_D	$[\alpha]_D$	$[\alpha_1]_D$	$[M]_D$
20°	6.975	11.687	1.07618	7.506	12.578	+19.23°	+255.0	+152.2	+382.2
45	»	»	1.07021	7.463	12.505	+19.08	+254.4	+151.9	+381.4
70	»	»	1.05633	7.362	12.336	+18.77	+253.7	+151.4	+380.1
95	»	»	1.03838	7.233	12.119	+18.07	+248.6	+148.3	+372.6
				II. Lösung.					
20°	3.619	6.051	1.03691	3.753	6.274	+9.52°	+252.5	+151.0	+379.3
45	»	»	1.03094	3.731	6.238	+9.44	+251.8	+150.6	+378.3
70	»	»	1.01696	3.679	6.152	+9.22	+249.3	+149.1	+374.6
95	»	»	0.99910	3.614	6.042	+8.69	+239.2	+143.1	+359.4
				III. Lösung.					
20°	1.843	3.074	1.01843	1.876	3.130	+4.71°	+249.9	+150.1	+377.0
45	»	»	1.01245	1.865	3.112	+4.64	+247.6	+148.4	+373.8
70	»	»	0.99855	1.839	3.068	+4.48	+242.3	+145.3	+364.9
95	»	»	0.98062	1.806	3.012	+4.13	+227.5	+136.4	+342.5

Bei weiterer Verdünnung wurden für die specifische Drehung mit zunehmender Temperatur analoge Werthe gefunden, sodass die

[1]) Itzig, diese Berichte 34, 2394 [1901].

[2]) Rosenheim und Itzig, diese Berichte 33, 718 [1900].

Temperaturen der verschiedenen Concentrationen (es wurden bis $^1/_{128}$-normale Lösungen untersucht) ungefähr parallel verliefen.

Das Auftreten eines Maximalpunktes mit steigender Temperatur scheint demnach vorläufig nur dem Molybdänyläpfelsäurecomplex eigenthümlich zu sein. Es war zu erwarten, dass auch die anderen Alkalisalze dieses Phänomen zeigen würden. In der That zeigt das Natriumsalz (aus 1 Mol.-Gew. Na_2MoO_4 und 2 Mol.-Gew. $C_4H_6O_5$ in Lösung erhalten) in normaler Lösung ebenfalls deutlich einen Maximalpunkt. Derselbe liegt hier jedoch bei 50°. Mit der genauen Untersuchung dieser Verhältnisse sind wir zur Zeit beschäftigt.

Das Auftreten eines Maximalpunktes mit steigender Temperatur kann vielleicht in Parallele gesetzt werden zu dem eigenthümlichen Verhalten des Nicotins[1]), welches einen Minimalwerth der specifischen Drehung bei bestimmter Concentration zeigt. Auch die eigenthümlichen, bisher ebensowenig erklärten Verhältnisse, die Vogel[2]) beim Lösen von Campher in Isovaleriansäure und Capronsäure beobachtete, stehen wohl in gewisser Beziehung zu dem vorliegenden Fall.

Hrn. Geheimrath Salkowski, in dessen Institut die vorliegende Untersuchung angestellt wurde, sowie Hrn. Prof. Heydweiller sprechen wir für das freudliche Interesse, welches sie jederzeit unserer Arbeit entgegengebracht haben, unsern verbindlichsten Dank aus.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

16. W. Marckwald: Beiträge zur Kenntniss des Radiums.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 14. December 1903 vom Verfasser.)

I. Ueber die Trennung des Radiums vom Baryum.

Bisher steht nur ein Weg zu Gebote, um aus dem Radium-Baryum-Salzgemenge, wie es aus den Uranmineralien gewonnen wird, eine an Radium reichere Salzmischung abzuscheiden. Durch fractionirte Krystallisation der Chloride (nach Curie) oder, vortheilhafter, der Bromide (nach Giesel) gelingt es, in den schwerer löslichen Fractionen das Radiumsalz beliebig anzureichern. Dieses Krystallisationsverfahren gestaltet sich wegen der Isomorphie[3]) der Baryum- und Radium-Salze sehr umständlich.

---

[1]) Hein, Inaug.-Dissertation, Berlin 1896; vergl. Landolt, l. c. 174.

[2]) Vogel, Inaug.-Dissertation, Berlin 1892; Landolt, l. c. 176.

[3]) Vergl. W. Marckwald, Chem. news 84, 190 [1901]; Rinne, Centralbl. f. Min. u. Geol. 1903, 134—141.

Der Gedanke, dass es gelingen könnte, durch ein geeignetes elektrolytisches Verfahren die beiden Erdalkalien von einander zu trennen, veranlasste mich, einen Versuch anzustellen, dessen Ergebniss diese Vermuthung bestätigte. Die concentrirte, wässrige Lösung eines Radium-Baryum-Chloridgemenges[1]) wurde unter häufigem Umschütteln mit etwa einem Fünftel ihres Gewichtes an einprocentigem Natriumamalgam stehen gelassen. Dabei findet nur eine sehr geringfügige Wasserzersetzung statt, wohl aber geht ein sehr beträchtlicher Theil des Natriums als Ion in Lösung, während sich eine äquivalente Menge von Radium- und Baryum-Amalgam bildet. Das Verhältniss von Radium zu Baryum im Amalgam ist nun keineswegs dasselbe wie in der Lösung, sondern ein sehr viel höheres. Wenn man das Amalgam von der Lösung nach 1—2-stündiger Einwirkung trennt, es mit Salzsäure zersetzt und die geringe Menge des beim Abdampfen der salzsauren Lösung resultirenden Chlorides mit einem gleichen Quantum des in der ursprünglichen Lösung verbliebenen Salzes am Phosphorescenzschirm vergleicht, so sieht man, ohne eines feineren Messverfahrens zu bedürfen, dass das erstere Salz das Letztere an Activität vielfach übertrifft.

Durch mehrfache Wiederholung der Operation mit der zweckmässig stets zuvor neutralisirten Lösung erhält man aus den Amalgamen Fractionen von Salzen, deren Activität allmählich abnimmt.

In der vorliegenden Form bietet das neue Verfahren der Radiumanreicherung vor dem der Krystallisation keine erheblichen praktischen Vortheile. Denn auch hier wird das angestrebte Ziel nur durch einen Fractionirungsprocess erreicht. Ob es gelingt, durch weiteren Ausbau des angebahnten Weges die Gewinnung des Radiums aus dem Rohproduct zu vereinfachen, lässt sich noch nicht übersehen. Indessen ist die mitgetheilte Beobachtung schon deswegen von Interesse, weil sich hier zum ersten Male eine Differenz im Verhalten des Radiums und Baryums bei einer chemischen Umsetzung gezeigt hat.

II. Ueber die Phosphorescenz des wasserfreien Radium-Baryum-Chlorides.

Bekanntlich zeigen Gemenge von wasserfreiem Radium- und Baryum-Chlorid selbst bei sehr geringem Gehalt an activem Salz eine sehr lebhafte Eigenphosphorescenz, während die krystallwasserhaltigen Salze nicht oder doch nur sehr schwach selbstleuchten. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass wasserfreies Baryumchlorid von Becquerel-Strahlen und zwar sowohl von α-, wie von β-Strahlen

[1]) Zu dem Versuche diente eine Salzmischung, welche aus Joachimsthaler Pechblende ohne weitere Anreicherung des Radiums gewonnen war.

zur Phosphorescenz angeregt wird, das krystallwasserhaltige Salz hingegen nicht. Nähert man nämlich ersterem Salze ein mit Radiotellur belegtes Stäbchen, welches nur α-Strahlen aussendet, so leuchtet es hell auf, ebenso bei der Annäherung eines in eine Aluminiumkapsel eingeschlossenen Radiumpräparates, wobei nur β-Strahlung zur Wirkung kommt. Hingegen zeigt das krystallwasserhaltige Baryumchlorid unter den gleichen Bedingungen keine Phosphorescenz.

III. Ueber inducirte Radioactivität.

Die interessante Veröffentlichung F. v. Lerch's[1]) über die inducirte Thor-Activität veranlasst mich, schon jetzt einige Beobachtungen über die Induction der Radioactivität von Radiumlösungen in Metallen mitzutheilen, obwohl die Untersuchung noch unvollständig ist.

Frisch bereitete Lösungen von Radiumsalzen, welche längere Zeit trocken aufbewahrt waren, also das Maximum ihrer Activität erreicht hatten, sind nach den Untersuchungen der Curie's und Giesel's stark activ, die Activität schwächt sich aber — nach Rutherford durch Abgabe der Emanation — schnell ab, bis sie ein Minimum erreicht hat. Taucht man in die Lösung eines Radium-Baryum-Chloridgemenges, wie es aus der Joachimsthaler Pechblende direct gewonnen wird, nach mehrtägigem Stehen der Lösung Metalle ein, so werden diese nur sehr schwach inducirt, verwendet man aber frisch bereitete Lösungen, so zeigen sich gewisse Metalle schon nach kurzem Verweilen in der Lösung sehr stark activirt. Diese Activirung erreicht in 15—30 Minuten ihr Maximum und klingt nach der Entfernung aus der Lösung langsam im Laufe eines Tages ab. Das inducirte Metall sendet sowohl α- wie β-Strahlen aus, welche bei einigen Metallen stark genug sind, um die Phosphorescenz des Zinkblendeschirmes bei directer Bestrahlung (α-Strahlung), wie auch diejenige des Baryumplatincyanürschirmes durch eine Pappschicht hindurch (β-Strahlung) selbst in einem unvollkommen verdunkelten Raum erkennen zu lassen. Zwischen den verschiedenen Metallen hat sich nun in Bezug auf die Intensität der Induction eine bemerkenswerthe Verschiedenheit ergeben. Unter ganz gleichen Bedingungen scheint die Inducirbarkeit im allgemeinen von der Stellung des Metalles in der Spannungsreihe abzuhängen. Wenigstens nimmt die Induction bei den Metallen Magnesium, Zink, Zinn, Kupfer, Silber, Wismuth, Palladium in der hier angegebenen Reihenfolge ab, und die Unterschiede sind so gross, dass bei der Beobachtung der Wirkung auf Phosphorescenzschirme höchstens bei benachbarten Gliedern der Reihe bisweilen Zweifel auftreten konnten.

---

[1]) Ann. d. Phys. [IV] 12, 745.

Wenn man kurz nach einander, d. h. etwa im Verlaufe von 1—2 Stunden, mehrere Streifen des gleichen Metalles in ein und dieselbe Salzlösung eintaucht, so bemerkt man im allgemeinen keine erhebliche Abnahme der inducirenden Wirkung. Eine Ausnahme hiervon macht nur das Magnesium. Während der erste Streifen sehr stark activ wird, sind alle folgenden nur schwach inducirt. Diese Erscheinung muss darauf zurückgeführt werden, dass die Lösung durch das Eintauchen des ersten Magnesiumstreifens eine, wenn auch nur minimale, Alkalität annimmt. Das folgt zunächst daraus, dass auch Magnesium fortgesetzt und zwar auf's prächtigste activirt wird, wenn die Lösung durch einen geringen Zusatz von Salzsäure sauer gehalten wird.

Man könnte nun daran denken, dass in saurer Lösung die Oberfläche des Metalles blank erhalten wird, während sie sich in neutraler Lösung mit einer Oxydschicht bedeckt, und dass diese die Induction verhindert. Daher wurde die neutrale Radiumsalzlösung mit ein wenig Ammoniumchlorid versetzt, welches ja gleichfalls das Magnesiumoxyd löst, wobei allerdings die Lösung alkalisch wird. In diesem Falle blieb die starke Activirung aus.

Diese Beobachtungen boten den Anlass, das Verhalten von Zink und Kupfer in schwach ammoniakalischer und in schwach salzsaurer Radiumchloridlösung zu prüfen. Dabei zeigte sich nun, dass das dem Magnesium chemisch verwandte Zink sich diesem völlig analog verhält, während Kupfer in beiden Lösungen etwa gleich stark inducirt wurde.

Zum Schluss sei nochmals betont, dass alle diese Versuche sich nur auf das erwähnte, schwach active Radiumpräparat beschränkten. Ob hochprocentige Radiumsalze analoge Erscheinungen geben, ist noch nicht untersucht worden.

17. Carl Bülow: Zur Kenntniss des Curtius'schen 4-Bis-(3)-methylpyrazolons.

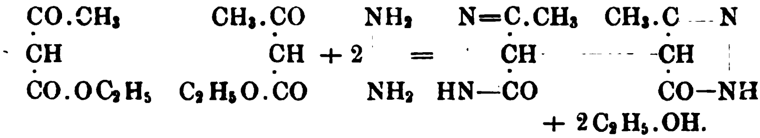
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. November 1903.)

Lässt man, nach Curtius[1]), auf ein Molekül Diacetbernsteinsäureester in alkoholischer Lösung zwei Moleküle Hydrazinhydrat einwirken, so erwärmt sich nach wenigen Minuten das Gemisch, und alsbald scheidet sich aus ihm in reichlichen Mengen ein in fast allen

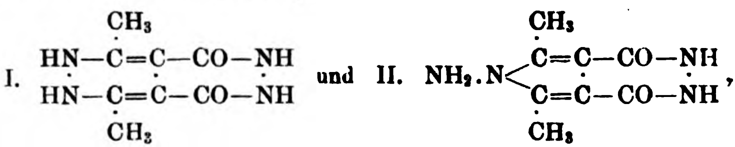
[1]) Curtius, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 519 [1894].

Mitteln schwer lösliches Krystallpulver ab. Die Reaction vollzieht sich, seiner Meinung nach, in der erwarteten Weise im Sinne der Gleichung:

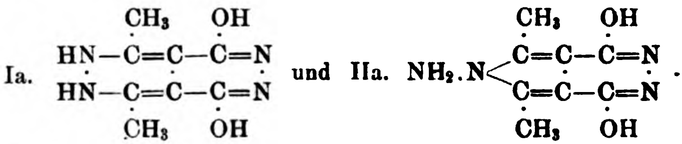


Der Zusammensetzung entsprechend, erhält die neue Verbindung den Namen 4-Bis-(3)-methylpyrazolon, und von ihren Eigenschaften wird erwähnt, dass sie beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydrazin abspalte.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester[1]) stiegen mir Zweifel an der Richtigkeit der Formulirung des Bispyrazolons auf, vor allen Dingen wegen der erwähnten Abspaltbarkeit von Hydrazin durch Erhitzen mit Säuren. Diese Eigenschaft steht in scharfem Widerspruch zur angenommenen Formel. Ausserdem aber wissen wir auch, dass der Diacetbernsteinsäureester sich in allen seinen wichtigen Reactionen als 1.4-Diketon und nicht als Bis-1.3-Ketosäureester verhält. Solche Erwägungen mussten von vorne herein gerechte Bedenken gegen vorstehende Constitutionsformel hervorrufen, zumal ausser ihr noch zwei andere Formelbilder von gleich grossem Molekül und derselben procentischen Zusammensetzung theoretisch möglich sind, und zwar:



oder aber deren tautomere Enolformen:



Da aber gerade diese seither nicht erörterten Formeln nicht nur der Bildungswahrscheinlichkeit, sondern auch dem chemischen Verhalten präcisen Ausdruck verleihen, so müssen sie der Curtius'schen vorgezogen werden. Sie sind zu interpretiren als die Hydrazide der 3.6-Dimethyldihydropyridazin-4.5- bezw. der *N*-Amido-2.5-dimethyl-

[1]) Bülow, diese Berichte **35**, 4311—4322 [1902].

pyrrol-3.4-Dicarbonsäure, Verbindungen, die neben »Bispyrazolon« als Reactionsproducte der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Hydrazin auf Diacetbernsteinsäureester entstehen. Dass säureamidartige Körper unter den oben genannten Bedingungen $NH_2.NH_2$ abspalten, liegt auf der Hand, und dass sie dem gegenüber gegen Alkalien etwa in ihrer tautomeren Enolform beständiger sind, nimmt nicht Wunder.

Es handelt sich also, dieser Sachlage gemäss, um die experimentelle Entscheidung zwischen den Formeln I und II. Der Beweis aber, dass wir es mit einer Substanz zu thun haben, die nach I zusammengesetzt ist, lässt sich leicht erbringen. Kocht man nämlich Dimethylpyridazindicarbonsäureester in concentrirt-alkoholischer Lösung mit überschüssigem Hydrazin, so bildet sich unter Alkoholabspaltung nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} N{=}C[CH_3]{-}CH{-}COOC_2H_5\,^{1)} \\ N{=}C[CH_3]{-}CH{-}COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array}$$

$$= 2C_2H_5.OH + \begin{array}{l} HN{-}C[CH_3]{=}C{-}CO{-}NH \\ HN{-}C[CH_3]{=}C{-}CO{-}NH \end{array}$$

das 4-Bis-(3)-methylpyrazolon, eine Verbindung, die von jetzt an, ihrer Zusammensetzung entsprechend, als 3.6-Dimethyldihydropyridazin-4.5-dicarbonsäurecyclohydrazid bezeichnet werden soll. Die Berechtigung, der Verbindung die vorstehende Constitutionsformel, in welcher die beiden an Kohlenstoff 4 und 5 sitzenden Wasserstoffatome an Stickstoff 2 und 1 gewandert sind, zuzuertheilen, liegt darin, dass Bispyrazolon nach Schotten-Baumann's Reaction mit vier Molekülen Benzoylchlorid zu reagiren vermag.

Behandelt man *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester mit überschüssigem Hydrazin, so entsteht ein von dem eben genannten Hydrazid verschiedener Körper, über den später berichtet werden soll.

Experimenteller Theil.

3.6-Dimethyl-dihydropyridazin-4.5-dicarbonsäurecyclohydrazid.

2 g Dimethyldihydropyridazindicarbonsäureester werden in 20 ccm Alkohol gelöst, 2 ccm 50-procentiges Hydrazinhydrat hinzugegeben und 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dann verdampft man zwei Drittel des Alkohols und kocht die Restflüssigkeit nochmals 16 Stunden lang. Während dieser Zeit scheidet sich das Dihydropyridazinhydrazid in mikroskopisch kleinen, derben Krystallschuppen aus, die man absaugt und mit heissem Alkohol auswäscht.

---

¹) Paal und Ubber, diese Berichte 36, 498 [1903].

Der Filterrückstand wird in 50 ccm Wasser suspendirt, eine zum Lösen der Substanz eben genügende Menge Aetzkalilauge hinzugefügt, nun die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, und während des langsamen Wiedererkaltenlassens Kohlensäure eingeleitet. Währendessen krystallisirt das gereinigte Product in kleinen, derberen, weissen Krystallplättchen aus. Es bleibt beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bis 275° auch in der Farbe völlig unverändert, zeigt die von Curtius angegebene charakteristische Eisenchloridreaction und die sonstigen dort genannten Eigenschaften. Ausbeute: 0.5 g. Zurückgewonnenes Pyridazin: 0.8 g.

0.1264 g Sbst.: 32.1 ccm N (15.4°, 740 mm).

$C_8H_{10}O_2N_4$. Ber. N 29.0. Gef. N 28.87.

Das Dimethyldihydropyridazindicarbonsäurecyclohydrazid wird nicht nur, seiner sauren Natur entsprechend, von verdünnter Ammoniakflüssigkeit, von Soda-, Alkali-Laugen und Barytwasser äusserst leicht aufgenommen, sondern es löst sich auch, im Gegensatz dazu, als Base ohne alle Schwierigkeiten in kalten, verdünnten Mineralsäuren, mit ihnen schön krystallisirende Additionsproducte bildend. Nach dieser Richtung hin gleicht die Substanz etwa den am Kohlenstoffatom 7 hydroxylsubstituirten Chinolinen, deren Zwitternatur in ihren chemischen Eigenschaften ja ebenfalls deutlich zu Tage tritt[1]. Hier wie dort ist die Essigsäure nicht stark genug, um Salze zu bilden. Sie scheidet deshalb die amphotere Verbindung aus ihren alkalischen Lösungen aus. Oxalsäure nimmt sie in der Siedehitze auf; beim Wiedererkalten krystallisiren aus der Flüssigkeit kleine, zu Büscheln gruppirte, derbe Nadeln aus, deren Zusammensetzung durch die Analyse nicht ermittelt wurde.

Zur Darstellung des salzsauren Dimethyldihydropyridazindicarbonsäurecyclohydrazids wird das Bispyrazolon in möglichst wenig heisser, concentrirter, wässriger Salzsäure aufgenommen. Man stellt die Lösung 24 Stunden lang zum Auskrystallisiren hin, lässt die Lauge gut von dem Krystallfilz abtropfen und trocknet das Hydrochlorid im Vacuum über Schwefelsäure neben Aetzkali. Es bildet glänzend weisse, derbe Nadeln, die sich leicht und zunächst ohne sichtbare hydrolytische Spaltung in Wasser auflösen. Zusatz von Natriumacetat oder Natriumbicarbonat zu dieser Solution fällt sofort die Muttersubstanz wieder völlig aus, während stärkere Verdünnung eine langsame und theilweise Abscheidung von Bispyrazolon bewirkt. Dieser Dissociation entsprechend reagirt die nicht gerade unangenehm salzig schmeckende Lösung sauer. Fügt man etwas Eisenchlorid

[1] Bülow und Issler, diese Berichte 36, 2447 [1903].

hinzu, so färbt sie sich schmutzig rothviolet. Gold- und Platin-Chlorid scheiden selbst aus concentrirteren salzsauren Solutionen keine krystallinischen Niederschläge ab.

0.1642 g salzsaures Salz: 0.1677 g AgCl.

$C_8H_{10}O_2N_4.HCl + H_2O$. Ber. Cl 25.6. Gef. Cl 25.27[1]).

Tetrabenzoyl-3.6-dimethyldihydropyridazin-4.5-dicarbonsäurecyclohydrazid.

Diese Verbindung wird nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die stark alkalische Lösung des Bispyrazolons gewonnen. Das sich zunächst etwas schmierig ausscheidende Präparat lässt man unfiltrirt einen halben Tag lang stehen, saugt es dann ab, schlämmt den Rückstand mit Waser an, giebt etwas Kalilauge hinzu, schüttelt gut durch, filtrirt auf's neue, wäscht mit Wasser aus und krystallisirt das Benzoylderivat aus heissem Alkohol um. Kleine, breite Nadeln, die bei 189—191° schmelzen. Sie sind in den gebräuchlichen organischen Solventien, mit Ausnahme von Ligroïn, löslich.

0.1367 g Sbst.: 11.4 ccm N (17°, 736 mm). — 0.1348 g Sbst.: 0.3582 g CO_2, 0.0525 g H_2O.

$C_{36}H_{26}O_6N_4$. Ber. C 70.82, H 4.26, N 9.18.
Gef. » 70.60, » 4.2, » 9.36.

Bei einem Theil der Arbeit habe ich mich der eifrigen und sachgemässen Unterstützung meines Privatassistenten Hrn. Dr. Sautermeister zu erfreuen gehabt.

---

18. F. Krafft: Ueber Vacuumerzeugung ohne starkwirkende Pumpen oder flüssige Luft.

(Eingegangen am 14. December 1903.)

Nachdem meine Versuche die Vortheile des Arbeitens im Vacuum für zahlreiche Fälle genauer präcisirt hatten, äusserte sich das Interesse an diesem Gegenstand durch Mittheilung neuer Verfahren zur Vacuumerzeugung, von denen besonders dasjenige der HHrn. E. Fischer und C. Harries[2]), sowie dessen für den kleineren Versuch bestimmte Modification des Hrn. E. Erdmann[3]) Beachtung und Benutzung ver-

[1]) Die Analyse stammt von meinem früheren Privatassistenten Hrn. Dr. Oberheide.

[2]) Diese Berichte 35, 2158 [1902]. [3]) Diese Berichte 36, 3456 [1903].

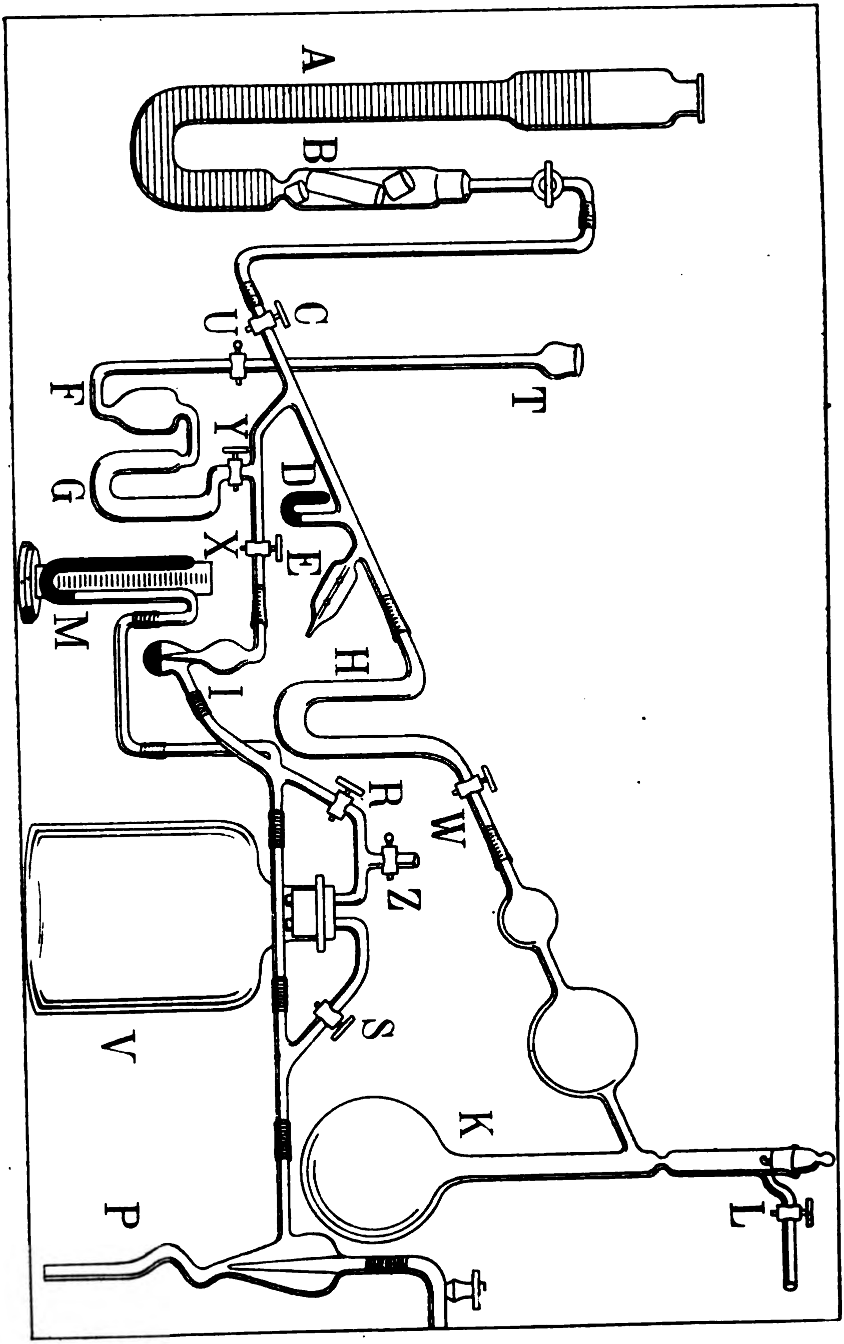
dienen werden. Es dürfte sich jedoch empfehlen, beim Betreten dieses Arbeitsgebietes immer in Betracht zu ziehen, dass in der Praxis niemals ein einziges Verfahren ausschliessliche Bedeutung erlangen kann, dass vielmehr je nach Art der vorliegenden Aufgabe das Eine oder das Andere derselben das zweckmässigere sein wird. Demgemäss muss zu Gunsten der bereits ziemlich verbreiteten Wasserquecksilberpumpen auch nach den Bemerkungen der Genannten betont werden, dass dieselben bei rein wissenschaftlichen Beobachtungen, namentlich bei der Feststellung neuer Constanten, durch die Bequemlichkeit und Sicherheit, mit der sie in tadellos schliessenden Apparaten das Vacuum des grünen Kathodenlichts liefern, einstweilen noch unentbehrlich sind. Für Geübtere kommt, wenigstens bei der von mir modificirten Babo-Pumpe, die auf einem schmalen Brett oder Holzstativ sicher befestigt und überall hintransportirt werden kann, die Zerbrechlichkeit kaum mehr in Frage, seitdem die Fallröhren aus weichem und elastischem Glase angefertigt werden; ich selbst habe inzwischen zwei solche Pumpen seit 6 Jahren, insgesammt mehrere tausend Stunden, benutzt oder benutzen lassen, ohne dass ein Springen der Fallröhre eingetreten wäre. Uebrigens sind die Fallröhren für eine solche Eventualität leicht, ohne Gebrauch einer Gebläselampe, gegen Ersatzstücke auszuwechseln. Gegen eindringende Dämpfe vom Destillations- oder Operations-Raum aus sichert man die Quecksilberpumpen hauptsächlich dadurch, dass jene Räume vollkommen luftdicht sind, da schon Luftmengen, die das Vacuum nur wenig beeinträchtigen, sofort Nebel bilden und diese durch zwischengeschaltete Condensatoren in die Pumpe mitreissen können; zu dem Zwecke verwende ich schon seit Jahren ausschliesslich Schliffe und Hähne, bei Zimmertemperatur mit einer Mischung von 2 Th. weissem Wachs und 1 Th. Wollfett gedichtet; Thermometer hängt man entweder an einem mit Haken versehenen, eingeschliffenen Glasstöpsel auf oder senkt sie in eine dünnwandige, unten geschlossene Glasröhre ein, die man leicht auch in die kleinsten Apparate einschmelzen kann. Das Einsetzen von Schliffen und Hähnen wird durch leichtes Anwärmen des äusseren Theils, wodurch das Dichtungsmittel vorübergehend erweicht, zu einer einfachen Manipulation. Wenn dann ein Raum von 1—1½ L, von Beginn der Arbeitsaufnahme an, in 20—30 Minuten bis auf grünes Kathodenlicht ausgepumpt wird, so ist das eine Arbeitsleistung, mit der man um so eher in zahlreichen Fällen rechnen kann, als man während dieser Zeit nur einige Hähne zu öffnen und zum Schluss noch einmal zu reguliren hat.

Freilich gehört zur Benutzung der Wasserquecksilberpumpen entweder eine gewisse Uebung oder Anleitung von sachkundiger Seite, und das bildet für den praktischen Chemiker auch nach meiner An-

sicht wohl öfter ein Hinderniss, das ihn von einem möglicher Weise nicht unwichtigen Einzelversuch im Vacuum abhalten wird. Dieser Umstand war bereits im letzten Wintersemester auch für mich der Grund, Hrn. O. Wittenstein (Diss., Heidelberg 1903) zur Ausarbeitung eines für jeden Chemiker zugänglichen und durchaus einfachen Vacuumverfahrens zu veranlassen, welches weder die Anwendung von starkwirkenden Pumpen, noch von flüssiger Luft erfordert, aber doch ohne besondere Hülfsmittel das Vacuum des Kathodenlichts zu erreichen gestattet. Da nun die zweifellos sehr wirksame flüssige Luft nur an einzelnen Orten zugänglich ist, hat eine kurze Mittheilung dieses einfachsten aller Vacuumverfahren auch nach der Veröffentlichung von E. Erdmann noch Interesse.

Füllt man einen durch gefettete Schliffe und Hähne vollkommen luftdicht verschlossenen Apparat, nachdem man ihn zunächst mittels einer Wasserstrahlpumpe möglichst entleert hat, zur Verdrängung der darin befindlichen und an den Wänden adsorbirten Luft, etwa vier Mal mit Kohlendioxyd, und pumpt dabei jedesmal mit der Wasserstrahlpumpe wieder bis auf 15—20 mm aus, dann kann man schliesslich das noch vorhandene, verdünnte und fast luftfreie Kohlendioxyd durch 50-procentige Kalilauge rasch entfernen, und den Wasserdampf durch Abkühlung der Kalilauge vermittelst Eiskochsalzmischung, ganz vollständig durch festes Kohlendioxyd und Aether, condensiren. Man erhält so in kleineren und grösseren Apparaten das Vacuum des Kathodenlichts, aus dem sich die Kalilauge durch Schliessen eines Hahnes wieder ausschalten lässt. Das Verfahren führt ohne Vorarbeit durch eine Wasserluftpumpe nicht zum Ziel, denn nach unseren Erfahrungen giebt es kein Kohlendioxyd, das ohne Verdünnung von 760 mm auf ca. 15 mm und gleichzeitige Entfernung von ca. 98 pCt. der beigemengten Verunreinigungen im Stande wäre, ein Kathodenvacuum zu liefern.

Die beigegebene Figur (S. 98) zeigt eine der von uns benutzten Apparaturen. Aus dem Kohlendioxydentwickeler AB entweicht beim Oeffnen des Hahnes C Gas, aus verdünnter Schwefelsäure und geschmolzenem Natriumkaliumcarbonat, das meistens nicht getrocknet zu werden braucht und rasch den bereits auf ca. 15 mm entleerten Apparat anfüllt. In engen Theilen desselben, die nach oben gerichtet und geschlossen sind, verdrängt das Kohlendioxyd nur dann die Luft leicht, wenn man an deren Enden sich befindende Hähne vorübergehend öffnet (U und L). Nachdem der ganze Apparat mindestens viermal mit Kohlendioxyd gefüllt und dieses wieder bis auf einen Druck von 15 mm entfernt worden ist, füllt man das Gefäss F durch die Trichterröhre T theilweise mit frisch ausgekochter, concentrirter


A
B
C
U
T
F
Y
G
D
X
E
M
H
I
R
W
Z
V
S
K
P
L

Kalilauge, welche das noch vorhandene, stark verdünnte Kohlendioxyd rasch absorbirt. Das Vacuum wird controllirt durch ein abgekürztes Manometer D und ein Hittorf-Rohr E, welches Letztere nach Abkühlung des Gefässes F durch eine Kältemischung verschwindendes violettes Licht, bei Abkühlung durch festes Kohlendioxyd und Aether, die man auch an G vornehmen kann, dagegen grünes Kathodenlicht zeigt. Ein Syphon mit flüssigem Kohlendioxyd reicht zur Kühlung bei 10—12 grösseren Operationen aus.

Das Evacuiren selbst geräumiger Apparate bis zum Auftreten des Kathodenlichts in E nimmt nur 15—30 Minuten in Anspruch, wenn man das jedesmalige Auspumpen des Kohlendioxyds durch ein Vacuumreservoir V unterstützt. Dieses evacuirt man bis auf ca. 20 mm immer zwischendurch, während der Apparat gleichzeitig wieder mit Kohlendioxyd aus dem Entwickeler AB (bei sehr grossen Gefässen aus einem Syphon) sich füllt. Dann saugt man das Kohlendioxyd anfangs zugleich durch das Vacuumreservoir und die Wasserstrahlpumpe ab, schaltet aber das Erstere durch Schliessen der beiden Hähne R und S sofort aus, wenn man ein Nachlassen seiner Wirksamkeit am Manometer M bemerkt, und evacuirt weiter auf 15—20 mm mittels der Wasserstrahlpumpe allein.

Vor Abstellen der Wasserluftpumpe P schliesst man den Hahn X und öffnet Z; das kleine Quecksilberventil I verhindert vorher jeden Rücktritt von Gas in den inneren Apparat.

Der vollkommen luftdichte Zusammenhalt eines Apparates an den Schliffstellen lässt sich gegen stärkere Erschütterungen dadurch sichern, dass man an die Glasröhren zu beiden Seiten eines jeden Schliffes kleine Glashaken anschmilzt und über diese elastische Gummiringe spannt.

Ein solcher Apparat hält im Sommer das Vacuum des Kathodenlichts stunden-, ja tage-lang. —

Die bei Destillationen oder Sublimationen in diesem Apparat gemachten Beobachtungen stimmten bei gleich gutem Vacuum natürlich mit denjenigen überein, in welchen die Quecksilberpumpe gedient hatte. Bei wiederholter Benutzung der Apparatur habe ich indessen die Erfahrung gemacht, dass der auf beide Methoden eingeübte Arbeiter bei kleineren Operationen die Quecksilberpumpe vorzieht. Verursacht doch, wie bemerkt, diese Letztere nicht viel mehr Arbeit, als jede Wasserstrahlpumpe.

In manchen Fällen, beispielsweise bei starken Basen, verbietet sich die Benutzung des Kohlendioxyds von selbst. Dass man sich aber in geeigneten Apparaturen schon durch Verdampfen ätherischer Lösungen, mit oder ohne flüssige Luft, ein sehr gutes Vacuum ver-

schaffen kann, ist nach dem Mitgetheilten selbstverständlich. Zur Verdrängung der Luft und Erzielung des Kathodenvacuums kommen nach meinen Erfahrungen auch noch andere Gase oder Dämpfe, wie Sauerstoff oder Wasserdampf unter dem verminderten Druck der Wasserstrahlpumpe, in Betracht.

An Mitteln zur Erzeugung eines sehr guten Vacuums mit länger bekannten Hülfsmitteln ist sonach kein Mangel, und man wird im Falle des Bedarfs je nach Umständen das eine oder das andere derselben bevorzugen können.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

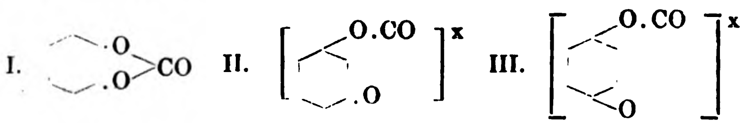
---

19. A. Einhorn, J. Cobliner und H. Pfeiffer: Ueber das Pyrogallol.

[Mitth. aus dem Labor. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München von A. Einhorn.]

(Eingegangen am 24. December 1903.)

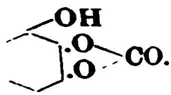
Das Studium der Carbonate der Phenole hat sich bisher nur auf die ein- und zwei-werthigen Phenole erstreckt und zu dem Resultat geführt, dass die einwerthigen Phenole ausschliesslich Carbonate der Formel $\mathrm{CO}{<}^{\mathrm{OR}}_{\mathrm{OR}}$, die zweiwerthigen hingegen bei Ortho-Stellung der Hydroxylgruppen monomolekulare innere Carbonate I, bei Meta- und Para-Stellung aber polymolekulare Carbonate II und III bilden[1]). Es hat sich namentlich beim Studium des Pyrogallols nun auch gezeigt,

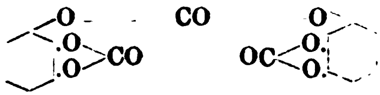


dass die Trioxybenzole befähigt sind, Carbonate zu liefern. Während die Theorie zwar die Existenz einer ganzen Reihe von Pyrogallolcarbonaten möglich erscheinen lässt, ist es uns indessen bisher bei der Einwirkung von Phosgen auf Pyrogallol nur gelungen, zwei derselben darzustellen, nämlich das innere Pyrogallolcarbonat IV, welches in der Folge kurzweg als Pyrogallolcarbonat bezeichnet werden

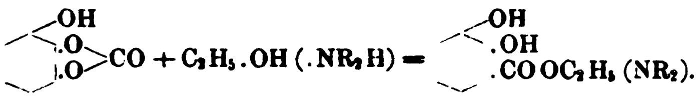
[1]) Vergl. A. Einhorn, Ann. d. Chem. 300, 135.

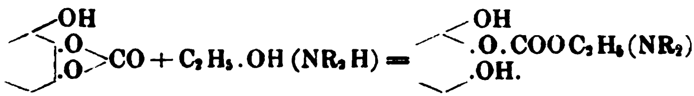
soll, und das Carbonat dieser Verbindung, das **Dipyrogalloltricarbonat V.**

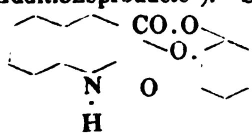
IV. 

V. 

Das Pyrogallolcarbonat, welches einen süssen Geschmack besitzt, zeigt, wie zu erwarten, in seinem chemischen Verhalten sehr grosse Uebereinstimmung mit dem Brenzcatechincarbonat Bender's; wie dieses wird es bei der Einwirkung von Alkoholen, sowie primären und secundären Basen, z. B. Diäthylamin, Piperidin, Anilin und *p*-Phenetidin, aufgespalten, und es entstehen **Pyrogallolmonokohlensäure-Ester** resp. **Amide**. Bei dieser Reaction hätte die Sprengung des Fünfrings, gemäss den folgenden Formeln, an zwei Stellen erfolgen können.

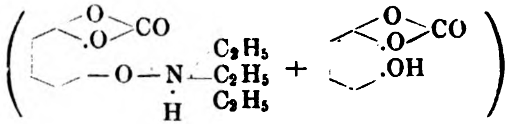
I. 

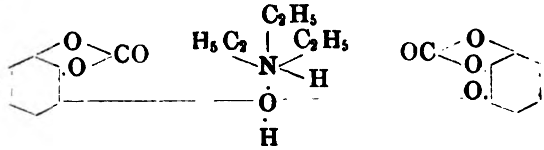
II. 

Da die Reactionsproducte jedoch sämmtlich die für Brenzcatechinderivate typische grüne Eisenchloridreactionen zeigen, erscheint es gerechtfertigt anzunehmen, dass die Processe sich im Sinne der Gleichung I vollziehen und Producte entstehen, welche zwei freie Hydroxylgruppen in *o*-Stellung enthalten. Im Gegensatz zu den primären und secundären Aminen spalten tertiäre Amine unter den eingehaltenen Bedingungen das Pyrogallolcarbonat nicht auf, sondern liefern mit demselben Additionsproducte[1]). So erhält man z. B. mit Chinolin die Verbindung , hingegen mit Triäthylamin eine Substanz, welche auf 1 Mol. Base 2 Mol. Carbonat enthält. Man hat die Wahl, entweder anzunehmen, dass in derselben 1 Mol. Pyrogallol-

[1]) A. von Baeyer und Villiger, diese Berichte 34, 2684 [1901]; 35, 1201 [1902].

carbonat als Krystallphenol enthalten ist, oder dass ein Oxoniumsalz vorliegt:



oder 

Bei der Einwirkung von Brom liefert das Carbonat entsprechend der angewandten Menge Halogen das Monobrom- oder Dibrom-Pyrogallolcarbonat, welche bei der hydrolytischen Spaltung in Kohlensäure und Monobrom- resp. Dibrom-Pyrogallol zerfallen; in analoger Weise entsteht beim Nitriren in concentrirter schwefelsaurer Lösung das Mononitro- resp. Dinitro-Pyrogallolcarbonat. Während das Mononitropyrogallolcarbonat aber ein durchaus beständiger, gut charakterisirter Körper ist, der sich leicht in reinem Zustand darstellen lässt, gelingt es überhaupt nicht, das Dinitropyrogallolcarbonat zu isoliren, da es bei den diesbezüglichen Bemühungen, wohl in Folge der Anhäufung negativer Gruppen, spontan in Kohlensäure und Dinitropyrogallol zerfällt. Im Gegensatz hierzu geht das reine Mononitrocarbonat erst beim Erwärmen mit Wasser oder bei der Einwirkung von Alkalien in Mononitropyrogallol über. Wider Erwarten hat sich ergeben, dass unser Mononitropyrogallol, welches bei 162° schmilzt, verschieden ist von demjenigen, welches Barth[1]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf in Aether gelöstes Pyrogallol direct dargestellt hat, das mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und bei 205° schmilzt.

Durch den Eintritt der Nitro-Gruppe hat das Pyrogallol seinen Charakter vollständig verändert, unser Nitropyrogallol ist in der Kälte gegen Alkalien durchaus beständig und hat die Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, vollständig eingebüsst; es bildet mit Aetzkali ein Dikalium-, mit Ammoniak ein Diammonium- und mit Chinolin ein analoges Salz, welches auf 1 Mol. Nitropyrogallol 2 Chinolinmoleküle enthält.

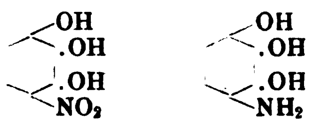
Das Nitropyrogallol lässt sich leicht acyliren und bei der Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung auch in einen Ni-

---

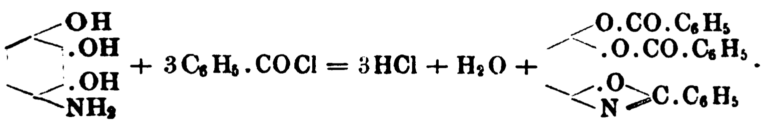
[1]) Wiener Monatshefte 1, 1882.

tropyrogalloltrimethyläther vom Schmp. 44° überführen, welcher aber nicht identisch ist mit der Verbindung gleicher empirischer Zusammensetzung, welche Will[1]) bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Pyrogalloltrimethyläther erhalten hat und die bei 100° schmilzt.

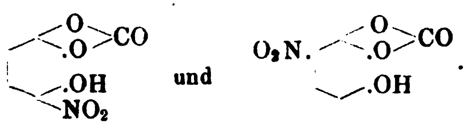
Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert unser Nitropyrogallol das salzsaure Salz des entsprechenden Amidopyrogallols. Erhitzt man Letzteres mit Benzoylchlorid, so entweicht nicht nur Salzsäure, sondern es wird auch Wasser abgespalten, und es bildet sich die Dibenzoylverbindung des Dioxyphenylbenzoxazols. Hierdurch wird der Nachweis erbracht, dass sich die Amidogruppe in unserem Amidopyrogallol in *o*-Stellung zu einem Hydroxyl befindet, und dass sowohl unser Amido- wie unser Nitro-Pyrogallol die Substituenten in 1.2.3.4-Stellung enthalten; es kommen ihnen daher die folgenden Formeln zu:



Die Bildung des Dibenzoyldioxybenzoxazols erfolgte im Sinne nachstehender Gleichung:



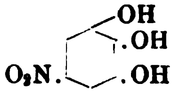
Wenn sich somit auch ein Beweis für die Constitution unseres Nitropyrogallols hat erbringen lassen, so ist damit die Stellung der Substituenten im Nitropyrogallolcarbonat keineswegs eindeutig bestimmt; es erübrigt noch, für diese Verbindung eine Entscheidung zwischen den beiden folgenden Formeln zu treffen, was bisher nicht gelungen ist.



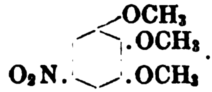
Unsere Versuche geben hingegen Aufschluss über die Constitution des Nitropyrogallols von Barth und des Nitropyrogalloltrimethyläthers von Will. Da diese Verbindungen von den unseren verschieden sind, und da nach der Theorie nur zwei stellungsisomere Nitropyrogallole resp.

[1]) Diese Berichte 21, 608 [1888].

Nitropyrogalloltrimethyläther möglich sind, so folgt daraus, dass jenen Verbindungen die folgenden Formeln zugeschrieben werden müssen.

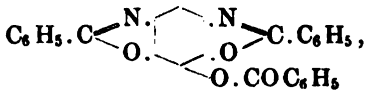


Nitropyrogallol von Barth.



Nitropyrogalloltrimethyläther von Will.

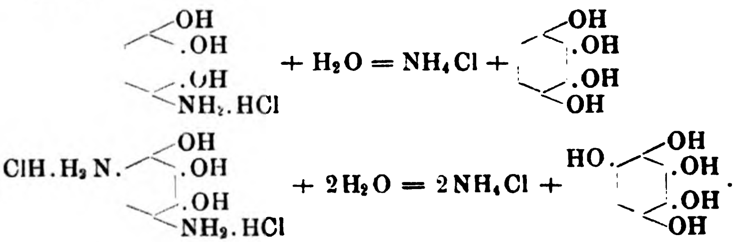
Das Dinitropyrogallol lässt sich ebenfalls mit Zinn und Salzsäure reduciren, wobei man zum salzsauren Diamidopyrogallol gelangt, welches beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auch Salzsäure und Wasser abspaltet und in das Benzoyloxydiphenyldisoxazol,



übergeht. Die Bildung der Verbindung auf diesem Wege ist nur dann möglich, wenn sich die beiden Amidogruppen des Diamidopyrogallols in *o*-Stellung zu je einem Hydroxyl befinden; ihre Entstehung beweist also, dass dem Diamido- und dem Dinitro-Pyrogallol die folgenden Formeln zukommen.

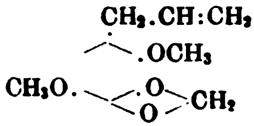


Die Versuche, das Monoamido- und Diamido-Pyrogallol über die Diazoverbindungen in Tetraoxy- und Pentaoxy-Benzol zu verwandeln, führten nicht zum Ziel; hingegen gelang es uns, durch Erhitzen der salzsauren Salze mit Wasser die Amidogruppen aus den Amidopyrogallolen abzuspalten und sie durch Hydroxyle zu ersetzen[1]). Freilich lassen die Ausbeuten bei diesem Verfahren noch viel zu wünschen übrig, aber immerhin erhielten wir aus dem salzsauren Monoamidopyrogallol ca. 25 pCt. rohes 1.2.3.4-Tetraoxybenzol, aus dem Diamidopyrogallolsalz aber nur etwa 5 pCt. Pentaoxybenzol:



[1]) Flesch, Wiener Monatshefte 18, 755 [1897].

Das 1.2.3.4-Tetraoxybenzol ist das schon lange gesuchte vierwerthige Phenol, welches Ciamician und Silber[1]) schon vorweg als Apionol bezeichnet haben, weil es nach ihren Untersuchungen die Muttersubstanz des Apiols darstellt, das Vongerichten[2]) aus dem Petersiliensamen isolirt und dessen Constitutionsformel:



Thoms[3]) unlängst bewiesen hat. Dementsprechend liefert unser Tetraoxybenzol bei der Behandlung mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung ein Methylirungsproduct vom Schmp. 83°, welches wir freilich nur oberflächlich untersucht haben, und das sich bei genauerem Studium mit dem Tetramethylapionol[4]) von Ciamician und Silber, für welches diese Forscher den Schmp. 89° angeben, wohl sicher wird identificiren lassen. Das Tetraoxybenzol liefert leicht Tetraacylverbindungen, mit Eisenchlorid giebt es eine intensive Blaufärbung, hingegen wird es von Alkalien nicht verändert und absorbirt im Gegensatz zum Pyrogallol in solchen Lösungen bemerkenswerther Weise keinen Sauerstoff.

Das Pentaoxybenzol haben wir, da, wie schon erwähnt, unser Verfahren nur eine sehr schlechte Ausbeute gewährt, bisher nur in so geringer Menge unter den Händen gehabt, dass wir dasselbe nicht vollständig zu reinigen vermochten, und wir mussten uns damit begnügen, von den Derivaten nur die Pentaacetylverbindung darzustellen. Unser Pentaoxybenzol giebt mit Eisenchlorid eine intensiv rothbraune Färbung und löst sich in Alkalien mit grüner Farbe auf.

Wie wir aus der Literatur ersehen, haben Wenzel und Weidel[5]) schon vor uns das Pentaoxybenzol dargestellt; sie gingen bei ihren Versuchen von dem Diamidophloroglucintrimethyläther und dem Triamidoresorcindiäthyläther aus. Diese Verbindungen wurden durch Kochen mit Wasser hydrolysirt und führten zum Pentaoxybenzol-Trimethyl- und -Diäthyl-Aether, Substanzen, die bei der Behandlung mit Jodwasserstoffsäure die Alkylgruppen abspalten und in Pentaoxybenzol übergehen sollen.

Wenzel und Weidel haben eine Analyse ihrer Verbindung, die auch andere Löslichkeitsverhältnisse wie unser Pentaoxybenzol zu

[1]) Diese Berichte 22, 2481 [1889]. [2]) Diese Berichte 9, 1477 [1876].
[3]) Diese Berichte 36, 1714 [1903]. [4]) Diese Berichte 29, 1808 [1896].
[5]) Wenzel und Weidel, Centralblatt 1903, II. Theil 829. Wenzel, Chemikerzeitung 1902, 943.

haben scheint, an uns zugänglicher Stelle nicht veröffentlicht, und es sind daher weitere vergleichende Untersuchungen dieser Substanzen erforderlich.

Experimenteller Theil.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind theilweise von Hrn. Dr. Pfeiffer, die meisten jedoch von Hrn. Dr. Cobliner ausgeführt worden. Um den Antheil hervortreten zu lassen, den Hr. Dr. Pfeiffer an den Untersuchungen genommen hat, sind die von demselben bearbeiteten Verbindungen durch Beifügung seines Namens kenntlich gemacht worden.

Inneres Pyrogallolcarbonat (Pfeiffer), $(HO)^3C_6H_3{}^{(1)}_{(2)}\!<\!\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\!>\!CO$.

Leitet man Phosgen in die sodaalkalische Lösung von Pyrogallol ein, so entsteht sowohl das innere Pyrogallolcarbonat, als auch das Dipyrogalloltricarbonat; als vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung des inneren Pyrogallolcarbonats hat sich das Folgende bewährt.

Man leitet unter Eiskühlung und unter beständigem Schütteln in eine Lösung von 100 g Pyrogallol in 200 g Pyridin und 400 g Xylol in raschem Strome etwa innerhalb einer Stunde 80 g Phosgen ein, wobei sich ein dunkel gefärbter Syrup abscheidet, und kocht die Reactionsmasse dann noch eine Stunde unter Rückfluss. Hierbei theilt sie sich in zwei Schichten, von welchen die obere das Xylol enthält, welches man nach dem Erkalten abhebt. Die untere Schicht, welche in der Wärme leicht flüssig ist und beim Erkalten syrupöse Consistenz annimmt, trägt man allmählich in 600 g verdünnte Salzsäure (1 Theil concentrirte Salzsäure : 3 Theile Wasser) ein, in die man zur Kühlung Eisstücke giebt. Bei dieser Operation fällt das Pyrogallolcarbonat als weisser Niederschlag aus, man filtrirt denselben ab und entzieht dem Filtrat durch Extraction mit Aether den Rest des Carbonats, der beim Verdunsten des Lösungsmittels, mit etwas Pyrogallol verunreinigt, zurückbleibt. Um Letzteres zu entfernen, ist nur erforderlich, das Product mit Wasser kurze Zeit zu digeriren. Man erhält auf diese Weise etwa 85 g Carbonat, welches für viele Zwecke direct brauchbar ist. Zur vollständigen Reinigung krystallisirt man es aus Benzol um, aus dem es sich in farblosen Nadeln oder Tafeln abscheidet, die bei 132—133° schmelzen.

Man kann das Pyrogallolcarbonat auch vermittelst des Phenolcarbonats darstellen; zu dem Zweck erhitzt man 2 Theile Pyrogallol mit 3.4 Theilen Phenolcarbonat so lange auf ca. 200°, bis alles Phenol, welches sich bei der Reaction abspaltet, abdestillirt ist; es bleibt dann in dem Destillationsgefäss sehr reines Pyrogallolcarbonat zurück.

Es ist bemerkenswerth, dass das Carbonat genau denselben Schmelzpunkt wie das Pyrogallol hat, von diesem unterscheidet es sich aber schon durch seinen süssen Geschmack, ferner dadurch, dass es in kaltem Wasser schwer löslich ist. Solche Lösungen sind jedoch nicht haltbar und fallen schon nach einigen Stunden der Zersetzung anheim, indem sich Kohlensäure entwickelt und Pyrogallol zurückbildet, ein Vorgang, der durch warmes Wasser sofort herbeigeführt wird. Mit Eisenchlorid giebt das Carbonat eine violetbraune Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet, während die Braunfärbung, welche Eisenchlorid mit Pyrogallollösung erzeugt, unter den gleichen Umständen bestehen bleibt. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Carbonatlösung fällt erst nach einigen Minuten metallisches Silber aus, während Pyrogallollösung Silbernitrat momentan zu Metall reducirt.

Das Pyrogallolcarbonat ist leicht in Aether, Aceton, Essigester und Eisessig löslich, schwerer in Benzol und Chloroform, in Soda löst es sich unter allmählicher Braunfärbung ebenfalls auf, desgleichen in ätzenden Alkalien, welche die Bräunung jedoch schneller bewirken.

0.1863 g Sbst.: 0.379 g CO_2, 0.046 g H_2O. — 0.172 g Sbst.: 0.35 g CO_2, 0.0475 g H_2O.

$C_7H_4O_4$. Ber. C 55.26, H 2.63.
Gef. » 55.49, 55.49, » 2.75, 3.08.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.2670 g Sbst.: 11.7 g Benzol, Erhöhung 0.38.
0.4288 » » 30.5 » » » 0.29.
0.3711 » » 28.1 » » » 0.24.

Ber. M 152. Gef. M 156, 130, 142.

Dipyrogalloltricarbonat, $CO[.O.C_6H_3<^{O}_{O}>CO]_2$.

Die Darstellung dieses Carbonats des inneren Pyrogallolcarbonats geschieht genau in derselben Weise wie die des inneren Pyrogallolcarbonats selber, nur leitet man in diesem Falle 120 g Phosgen in die Lösung von 100 g Pyrogallol in 200 g Pyridin und 400 g Xylol ein, kocht die Reactionsmasse dann wieder eine Stunde lang, entfernt das Xylol und tropft schliesslich den syrupösen Rückstand in kalte, verdünnte Salzsäure ein, wobei das Dipyrogalloltricarbonat als bräunlich gefärbter Niederschlag erhalten wird.

Die Verbindung, welche in Aether, Alkohol und Benzol schwer löslich ist, krystallisirt aus letzteren Lösungsmitteln in farblosen Blättchen vom Schmp. 177°, von Wasser wird sie selbst beim Kochen nur schwer angegriffen, und sogar Soda zersetzt sie beim Erwärmen erst nach längerer Zeit, wobei dann Braunfärbung eintritt.

0.1292 g Sbst.: 0.2594 g CO_2, 0.023 g H_2O.

$C_{15}H_6O_9$. Ber. C 54.55, H 1.82.
Gef. » 54.75, » 1.98.

Ueber die Abkömmlinge des Dipyrogalloltricarbonats soll in einer besonderen Mittheilung berichtet werden.

Benzoyl-pyrogallolcarbonat (Pfeiffer),

$$(C_6H_5CO.O)C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CO.$$

Trägt man 4.5 g Benzoylchlorid in die eiskalte Lösung von 5 g des inneren Pyrogallolcarbonats in 20 g Pyridin ein und giesst die Flüssigkeit, aus der sich salzsaures Pyridin abscheidet, nach einigen Stunden in verdünnte Mineralsäure, so fällt das Benzoyl-pyrogallolcarbonat aus. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in weissen Warzen und schmilzt bei 149°, mit Eisenchlorid giebt es keine Farbreaction, Natronlauge löst dasselbe in der Kälte erst nach längerer Zeit auf, wobei Zersetzung eintritt.

0.173 g Sbst.: 0.415 g CO_2, 0.048 g H_2O. — 0.132 g Sbst.: 0.32 g CO_2, 0.036 g H_2O.

$C_{14}H_8O_5$. Ber. C 65.62, H 3.12.
Gef. » 65.42, 66.11, » 3.08, 3.03.

Pyrogallolkohlensäure-methylester (Pfeiffer),

$$(CH_3OOC.O)^3C_6H_3(OH)_2^{1.2}.$$

Kocht man Pyrogallolcarbonat mit Methylalkohol einige Zeit und dunstet dann ein, so hinterbleibt eine braune, syrupöse Masse, die allmählich erstarrt und dann mit wenig Wasser gewaschen und aus einer Mischung von Benzol und Chloroform umkrystallisirt wird, man erhält dann den Pyrogallolkohlensäure-methylester in kleinen, weissen Krystallen, die bei 120° schmelzen. Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction.

0.174 g Sbst.: 0.332 g CO_2, 0.0705 g H_2O.

$C_8H_8O_5$. Ber. C 52.17, H 4.34.
Gef. » 52.14, » 4.51.

Pyrogallolkohlensäure-äthylester (Pfeiffer).

Derselbe wird wie der Methylester hergestellt, und krystallisirt aus der Lösung in Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in weissen Nädelchen, die bei 74° schmelzen, er giebt mit Eisenchlorid ebenfalls eine Grünfärbung.

0.111 g Sbst.: 0.221 g CO_2, 0.052 g H_2O.

$C_9H_{10}O_5$. Ber. C 54.54, H 5.05.
Gef. » 54.34, » 5.25.

Einwirkung von Basen auf Pyrogallolcarbonat.

Bei der Einwirkung secundärer und primärer Basen auf das Carbonat bilden sich, wie schon erwähnt, die am Stickstoff substituirten

Pyrogallolkohlensäureamide, dieselben sind jedoch bei Verwendung primärer Basen der aromatischen Reihe nicht die einzigen Reactionsproducte, sondern als Begleiter entstehen stets, wenn auch in untergeordneter Menge, die Harnstoffe der aromatischen Reihe.

Pyrogallolkohlensäure-diäthylamid (Pfeiffer).
$[(C_2H_5)_2N.CO.O]^3.C_6H_3(OH)_2^{1.2}$.

Bringt man unter Eiskühlung 1 g Pyrogallolcarbonat mit 1.5 g Diäthylamin zusammen, so findet eine lebhafte Reaction statt; behandelt man das Einwirkungsproduct dann mit verdünnter Essigsäure und krystallisirt es aus Sprit um, so erhält man das Pyrogallolkohlensäure-diäthylamid in rhombischen Tafeln vom Schmp. 149°. Mit Eisenchlorid giebt es eine grüne Färbung.

0.1468 g Sbst.: 0.315 g CO_2, 0.093 g H_2O.

$C_{11}H_{15}NO_4$. Ber. C 58.75, H 6.67.

Gef. » 58.69, » 7.05.

Pyrogallolkohlensäure-piperidid, $C_5H_{10}N.CO.O.C_6H_3(OH)_2$.

Tropft man unter Eiskühlung vorsichtig 1.7 g Piperidin zu 3 g gepulvertem Carbonat und rührt um, so wird eine Reaction eingeleitet, die beendet wird, indem man Essigester hinzufügt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis klare Lösung erfolgt. Aus derselben scheidet sich, bisweilen erst nach einigen Tagen, das Piperidid ab. Ein beträchtlicher Theil bleibt jedoch noch im Essigester gelöst. Zur Isolirung desselben dunstet man die Flüssigkeit ein, säuert den Rückstand mit verdünnter Salzsäure an und äthert aus. Schüttelt man den Aetherauszug nun mit sehr verdünnter, eiskalter Natronlauge durch und lässt Letztere sofort in mit Eis gekühlte Salzsäure einfliessen, so scheidet sich der Rest des Piperidids ab, den man zweckmässig durch Extraction mit Aether isolirt.

Das Piperidid krystallisirt aus Essigester in farblosen Nadeln vom Schmp. 161°. Alkalien verändern es in der Kälte kaum, beim Erwärmen tritt jedoch unter Rothbraunfärbung Zersetzung ein; mit Eisenchlorid färbt es sich grün.

0.1995 g Sbst.: 0.4448 g CO_2, 0.1138 g H_2O. — 0.19 g Sbst.: 10.1 ccm N (11°, 722 mm).

$C_{12}H_{15}NO_4$. Ber. C 60.76, H 6.33, N 5.91.

Gef. » 60.81, » 6.34, » 6.01.

Pyrogallolkohlensäure-anilid, $C_6H_5.NH.CO.O.C_6H_3(OH)_2$.

Zur siedenden Lösung von 3 g Pyrogallolcarbonat in 50 g Benzol fügt man 2.1 g Anilin und erhält die Flüssigkeit einige Stunden im Kochen; es scheidet sich dann allmählich ein Niederschlag ab, der

aus dem Anilid und wenig beigemengtem Diphenylharnstoff besteht. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Benzol gelingt es, aus dem Niederschlag das Pyrogallolkohlensäure-anilid in reinem Zustande zu isoliren; es bildet dann lange, farblose Nadeln und schmilzt bei 141°. In Aether und Essigester ist die Verbindung leicht, in Benzol und Gasolin hingegen schwer löslich; mit Eisenchlorid giebt sie eine grüne Färbung.

0.215 g Sbst.: 0.5056 g CO_2, 0.0919 g H_2O. — 0.1625 g Sbst.: 8.2 ccm N (16.8°, 712.5 mm).

$C_{13}H_{11}NO_4$. Ber. C 63.67, H 4.49, N 5.71.
Gef. » 64.13, » 4.75, » 5.49.

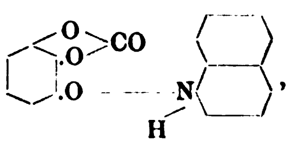
Pyrogallolkohlensäure-*p*-phenetidid, $(HO)_2C_6H_3.O.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$.

Man erwärmt ein Gemenge von 2 g Carbonat und 1.8 g *p*-Phenetidin auf dem Wasserbade, bis eine klare Schmelze entsteht, kühlt ab und extrahirt die Masse mit Aether, wobei Diäthoxydiphenylharnstoff vom Schmp. 224° zurückbleibt. Der Aetherauszug wird nun mit eiskalter, verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, und die alkalische Flüssigkeit in mit Eis gekühlte, verdünnte Salzsäure eingetragen und das Phenetidid wieder in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Letzteren aus einer Mischung von Essigester und Benzol umkrystallisirt, wobei es in Nadeln vom Schmp. 162° erhalten wird. Mit Soda und verdünnter Natronlauge färbt sich die Verbindung zunächst violet, die Farbe verschwindet aber namentlich beim Erwärmen bald wieder; mit Eisenchlorid giebt das Phenetidid eine grüne Färbung.

0.1797 g Sbst.: 0.4099 g CO_2, 0.0841 g H_2O. — 0.1799 g Sbst.: 7.7 ccm N (10.4°, 727 mm).

$C_{15}H_{15}O_5N$. Ber. C 62.28, H 5.19, N 4.84.
Gef. » 62.21, » 5.20, » 4.89.

Verbindung von Pyrogallolcarbonat mit Chinolin,

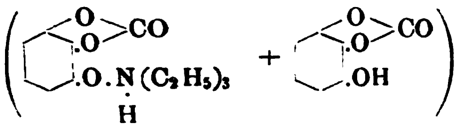


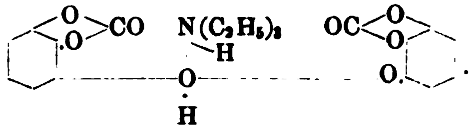
Giebt man 0.8 g Chinolin zu einer Lösung von 1 g Carbonat in 5 ccm Aether, so fallen Krystalle aus, die man absaugt und mit Aether auswäscht. Zur Reinigung löst man dieselben in Benzol auf und fügt zu der noch warmen Flüssigkeit Gasolin, beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung dann in farblosen Nadeln vom Schmp. 103° ab.

0.1297 g Sbst.: 5.9 ccm N (15°, 714 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N$. Ber. N 4.98. Gef. N 5.0.

Verbindung von Pyrogallolcarbonat mit Triäthylamin,



oder 

Versetzt man die Lösung von 1 g Carbonat in wenig Aether mit 0.7 g Triäthylamin, so fällt die neue Verbindung sofort aus; sie wird abgesaugt und wie die vorhergehende Substanz aus dem Benzolgasolingemisch umkrystallisirt, aus dem sie sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 111° abscheidet, im Exsiccator ist sie unbeschränkte Zeit haltbar, an der Luft zersetzt sie sich jedoch sehr bald.

0.1573 g Sbst.: 0.341 g CO_2, 0.0811 g H_2O. — 0.1135 g Sbst.: 3.9 ccm N (22.5°, 718 mm). — 0.1535 g Sbst.: 5.1 ccm N (21.5°, 714 mm).

$C_{20}H_{23}NO_8$. Ber. C 59.26, H 5.68, N 3.46.
Gef. » 59.12, » 5.73, » 3.66, 3.54.

Monobrom-pyrogallolcarbonat, $HO.C_6H_2Br{<}^{O}_{O}{>}CO$.

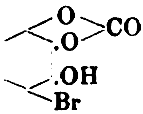
Man löst 5 g Pyrogallolcarbonat in der Wärme in 75 g reinem alkohol- und wasser-freiem Chloroform auf, kühlt dann mit Eiswasser, wobei es ohne Belang ist, dass ein Theil des Carbonats wieder ausfällt, und fügt 5.3 g Brom hinzu. Nach kurzer Zeit beginnt nun eine lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoffsäure; sobald dieselbe beendet ist, erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit fast vollkommen farblos wird, und lässt sie nun abkühlen, wobei sich die Hauptmenge des Monobrom-pyrogallolcarbonats abscheidet; den Rest gewinnt man aus der Mutterlauge durch Abdunsten des Chloroforms. Das Brom-pyrogallolcarbonat scheidet sich aus warmem Benzol in farblosen Krystallen ab, die bei 155° schmelzen und beim Verweilen an der Luft verwittern. In Aether ist die Verbindung leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich, von Alkalien wird sie unter von oben her zunehmender Braunfärbung zersetzt, und mit Eisenchlorid färbt sie sich violet.

0.2211 g Sbst.: 0.1781 g AgBr.

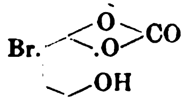
$C_7H_3BrO_4$. Ber. Br 34.62. Gef. Br 34.28.

Versuche zur Aufklärung der Constitution der Verbindung haben wir nicht unternommen, indessen ist es sehr wahrscheinlich, dass das

Hydroxyl das Brom in die *o*- oder *p*-Stellung dirigirt, und dass daher der Verbindung eine der beiden folgenden Formeln zukommt:



oder



.

4-Monobrom-pyrogallol (?).

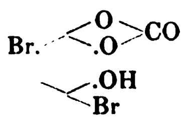
Wird das gebromte Carbonat mit der 4—5-fachen Menge Wasser erwärmt, so spaltet es Kohlensäure ab und geht in Monobrom-pyrogallol über, welches man nach dem Erkalten der Flüssigkeit mit Aether entzieht. Das Brom-pyrogallol krystallisirt aus Benzol in derben Prismen; bei 120° beginnt es sich zu schwärzen, und bei ca. 140° findet unter Blasenbildung vollständige Zersetzung statt. In Aether und Alkohol ist die Verbindung sehr leicht, etwas schwerer in Wasser und sehr schwer in kaltem Benzol löslich; mit Alkalilauge färbt sie sich von oben braunroth, und mit Eisenchlorid giebt sie eine intensive, braunrothe Färbung.

0.1963 g Sbst.: 0.2555 g CO_2, 0.0458 g H_2O.

$C_6H_5O_3Br$. Ber. C 35.12, H 2.44.

Gef. » 35.49, » 2.59.

Dibrom-pyrogallolcarbonat,



?

Zur Darstellung der Verbindung werden 5 g Pyrogallolcarbonat in Chloroform gelöst und in der Kälte, wie oben angegeben, durch Zusatz von 5.3 g Brom zunächst in das Monobrom-pyrogallolcarbonat übergeführt; sobald die Entwickelung von Bromwasserstoffsäure aufgehört hat, giebt man wiederum 5 3 g Brom und als Ueberträger etwas Eisen hinzu, und erhitzt nun so lange auf dem Wasserbade, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht und die Flüssigkeit farblos erscheint, was nach ca. 3 Stunden der Fall ist. Beim Erkalten fällt dann die Hauptmenge des Dibrom-pyrogallolcarbonats aus, den Rest gewinnt man durch Verdunsten des Chloroforms.

Die Dibromverbindung krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 146°, die an der Luft verwittern; in Aether ist die Substanz leicht, in Benzol, Chloroform und Wasser hingegen schwer löslich; mit Alkalien bildet sie eine rosagefärbte Lösung, deren Farbintensität von obenher zunimmt. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung der Substanz bei Gegenwart von Alkohol im ersten Moment eine intensive Blaufärbung, die bald in Grün umschlägt.

0.1695 g Sbst.: 0.2048 g AgBr.

$C_7H_2O_4Br_2$. Ber. Br 51.61. Gef. Br 51.42.

4.6-Dibrom-pyrogallol (?).

Kocht man das Dibrompyrogallolcarbonat mit der 4—5-fachen Menge Wasser, so zerfällt es in Kohlensäure, die entweicht, und in Dibrompyrogallol, das in Lösung geht und beim Erkalten der Flüssigkeit zum grössten Theil auskrystallisirt; dem Filtrat lässt sich der Rest der Verbindung durch Extraction mit Aether leicht entziehen.

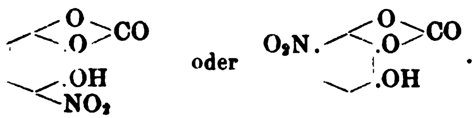
Das Dibrompyrogallol, welches ausser in Wasser auch in Chloroform und Benzol schwer löslich ist, scheidet sich aus letzteren Lösungsmitteln in langen Nadeln ab, die bei 158° unter Dunkelfärbung schmelzen und sich bei wenig erhöhter Temperatur vollkommen unter Schwärzung zersetzen; durch Eisenchlorid wird die wässrige Lösung intensiv blau, durch Alkalien rosa gefärbt.

0.4398 g Sbst.: 0.4117 g CO_2, 0.0584 g H_2O.

$C_6H_4O_3Br_2$. Ber. C 25.35, H 1.41.

Gef. » 25.53, » 1.48.

Nitro-pyrogallolcarbonat,



Man trägt 30 g pulverisirtes Pyrogallolcarbonat allmählich bei 16° in die 5—6-fache Menge concentrirte Schwefelsäure ein und tropft nach erfolgter Auflösung derselben eine Mischung von 19 g concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 und 40 g concentrirter Schwefelsäure hinzu. Während dieser Operation, welche in etwa 20 Minuten beendet ist, wird die Reactionsmasse, welche aus der Kältemischung nicht herausgenommen werden soll, fleissig umgeschüttelt. Man lässt sie schliesslich noch $^1/_2$ Stunde in dem Kältegemisch und giesst sie dann auf Eis, dem man zuvor 5 g Harnstoff zusetzt; es fällt dann das Nitropyrogallolcarbonat in annähernd quantitativer Menge aus.

Die Verbindung ist in Aether, Aceton und Essigester leicht, in Wasser, Eisessig, Benzol und Chloroform schwer löslich; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 148—149°, die an der Luft verwittern. Durch Alkalien wird die Verbindung augenblicklich in Kohlensäure und Nitropyrogallol gespalten, ein Zerfall, der auch durch Erwärmen mit Wasser herbeigeführt wird.

0.1885 g Sbst.: 0.2961 g CO_2, 0.0298 g H_2O. — 0.2057 g Sbst.: 13.2 ccm N (8.7°, 715 mm).

$C_7H_3NO_6$. Ber. C 42.64, H 1.52, N 7.11.
Gef. » 42.84, » 1.76, » 7.27.

Nitro-pyrogallolkohlensäure-äthylester, $C_6H_2(NO_2)(OH)_2.O.COOC_2H_5$.

Erwärmt man Nitropyrogallolcarbonat mit der 5-fachen Menge absolutem Alkohol zum Sieden, so geht es in Lösung, und nach dem Erkalten scheidet sich dann auf Zusatz von Wasser der Nitropyrogallolkohlensäureäthylester ab. Derselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 134° und löst sich in Alkalien mit gelber Farbe auf. Mit Eisenchlorid färbt er sich intensiv grün.

0.2023 g Sbst.: 0.3297 g CO_2, 0.071 g H_2O. — 0.2008 g Sbst.: 10.7 ccm N (11°, 721 mm).

$C_9H_9NO_7$. Ber. C 44.44, H 3.74, N 5.76.
Gef. » 44.45, » 3.9, » 6.02.

Brom-nitro-pyrogallolkohlensäure-äthylester, $C_6HBr(NO_2)(OH)_2.O.COOC_2H_5$.

Erwärmt man den Nitropyrogallolkohlensäureäthylester mehrere Stunden in reiner Chloroformlösung mit Brom, so wird er bromirt. Der gebromte Ester lässt sich jedoch auch aus dem Nitropyrogallolcarbonat in einer Operation darstellen. Zu dem Zweck löst man 2 g Carbonat in 80 g käuflichem Chloroform, welches stets etwas Alkohol enthält, auf, fügt zu der warmen Flüssigkeit 1.6 g Brom hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade zum Sieden; nach 1—2 Stunden beginnt dann eine heftige Bromwasserstoffentwickelung, die nach ca. 6 Stunden beendigt ist.

Lässt man nun erkalten, so scheidet sich aus der Flüssigkeit der Bromnitropyrogallolkohlensäureäthylester ab, den man aus Benzol umkrystallisirt, wobei er in hellgelben Nadeln vom Schmp. 172° erhalten wird. Derselbe giebt mit Eisenchlorid eine grüne Farbenreaction. Es ist bemerkenswerth, dass das Nitropyrogallolcarbonat in einer von Alkohol befreiten Chloroformlösung von Brom nicht angegriffen wird.

0.1362 g Sbst.: 0.08 g AgBr.

$C_9H_8O_8NBr$. Ber. Br 24.84. Gef. Br 24.99.

4-Nitro-pyrogallol.

Kocht man das Nitropyrogallolcarbonat mit Wasser, so spaltet es Kohlensäure ab, und Nitropyrogallol geht in Lösung. Lässt man die Flüssigkeit dann nach beendigter Kohlensäureentwickelung erkalten,

so scheidet sich das Nitropyrogallol ab. Es krystallisirt aus Wasser oder Benzol in gelben, zu Warzen vereinigten Nadeln vom Schmp. 162° und ist in der Kälte leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Essigester löslich, schwer hingegen in Wasser, Benzol und Chloroform, die es nur in der Wärme leicht auflösen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung desselben im ersten Moment eine Grünfärbung, die aber bald verschwindet.

In Alkalien ist das Nitropyrogallol leicht löslich, und zwar in concentrirten mit grüner, in verdünnten mit rothbrauner Farbe, und aus diesen Lösungen fällt es beim Ansäuern wieder unverändert heraus. Erwärmt man jedoch die alkalische Lösung längere Zeit auf dem Wasserbad, so bildet sich Ammoniak, und beim Ansäuern der Flüssigkeit entstehen Stickoxyde. Das Nitropyrogallol wird hierbei vollständig zerstört und geht in humusartige Zersetzungsproducte über. Verdünnte Säuren verändern das Nitropyrogallol im allgemeinen nicht, nur von verdünnter salpetriger und von concentrirter Salpetersäure wird es zerstört.

0.2804 g Sbst.: 0.4321 g CO_2, 0.0794 g H_2O. — 0.2792 g Sbst.: 19.9 ccm N (12.5°, 713.5 mm). — 0.1855 g Sbst.: 13.4 ccm N (10.5°, 719 mm).

$C_6H_5O_5N$. Ber. C 42.11, H 2.92, N 8.19.
Gef. » 42.03, » 3.15, » 7.92, 8.16.

Dikaliumsalz. Giebt man alkoholisches Kali zu einer Lösung von Nitropyrogallol in wenig absolutem Alkohol, so fällt das dunkel rothbraun gefärbte Salz aus, welches sich nicht umkrystallisiren lässt und daher als Rohproduct analysirt werden musste, nachdem es zuvor mit Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet worden war. Die Metallbestimmung weist darauf hin, dass wahrscheinlich ein Dikaliumsalz vorliegt. Das Salz ist in Wasser leicht, in organischen Solventien nicht löslich.

0.0918 g Sbst.: 0.063 g K_2SO_4.

$C_6H_3O_5NK_2$. Ber. K 31.6. Gef. K 30.77.

Diammoniumsalz. Auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak zur Lösung des Nitropyrogallols in absolutem Alkohol fällt eine fast schwarz gefärbte Verbindung (Triammoniumsalz?) aus, die abfiltrirt und auf eine poröse Thonplatte gebracht wurde, wobei sie Ammoniak abgab und eine rothbraune Farbe annahm. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, jedoch unlöslich in organischen Lösungsmitteln und konnte nicht umkrystallisirt werden; wir haben uns deshalb damit begnügt, in dem Rohproduct den Gehalt an Ammoniak titrimetrisch zu bestimmen, der annähernd für ein Diammoniumsalz stimmt.

0.1322 g Sbst.: 0.02103 g NH_3.

$C_6H_9O_5N_3$. Ber. NH_3 16.59. Gef. NH_3 15.95.

Chinolinsalz, $(NO_2)(HO)C_6H_2[O.\overset{H}{N}C_9H_7]_2$.

Löst man 1 g Nitropyrogallol in 2 g Chinolin bei Wasserbadtemperatur auf und stellt die Masse in's Vacuum, so erstarrt sie zu gelb fluorescirenden, warzenförmigen Krystallen. Die Substanz, welche eine Verbindung von 2 Mol. Chinolin mit 1 Mol. Nitropyrogallol darstellt, lässt sich ebenfalls nicht umkrystallisiren, da sie in Berührung mit den meisten Lösungsmitteln in ihre Componenten zerfällt, sie wurde für die Zwecke der Analyse daher nur scharf auf Thon abgepresst, einige Tage in's Vacuum gestellt und als Rohproduct analysirt. Das Salz bildet gelbe, zu Warzen vereinigte Nadeln und schmilzt bei 74°.

0.1446 g Sbst.: 0.3552 g CO_2, 0.0584 g H_2O. — 0.1865 g Sbst.: 17 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{24}H_{19}N_3O_5$. Ber. C 67.13, H 4.43, N 9.8.
Gef. » 66.99, » 4.49, » 9.9.

Brom-nitro-pyrogallol.

Fügt man zur Lösung von 2 g Nitro-pyrogallol in warmem Chloroform 1.9 g Brom und kocht die Flüssigkeit so lange auf dem Wasserbade, bis die Bromwasserstoffentwickelung aufhört, was nach etwa 8 Stunden der Fall ist, so fällt beim Erkalten das Brom-nitro-pyrogallol aus. Dasselbe lässt sich auch leicht durch Verseifen des zuvor beschriebenen Brom-nitro-pyrogallolkohlensäureäthylesters mit Alkalien gewinnen. Das Brom-nitro-pyrogallol krystallisirt aus Benzol in gelben Warzen vom Schmp. 122°, es ist leicht in Aether, schwer in Benzol, Chloroform und Wasser löslich, von Alkalien wird es mit rothbrauner Farbe aufgenommen und aus den Lösungen mit Säuren wieder unverändert abgeschieden. Mit Eisenchlorid färbt sich die Substanz im ersten Augenblick grün, die Farbe verschwindet aber sofort wieder.

0.2675 g Sbst.: 0.199 g AgBr.

$C_6H_4O_5NBr$. Ber. Br 32.00. Gef. Br 31.67.

Benzoyl-4-nitropyrogallol, $NO_2.C_6H_2(OH)_2.O.COC_6H_5$.

Erwärmt man 0.5 g Nitropyrogallol mit 2.5 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade, so findet unter Salzsäureentwickelung Lösung statt; später erstarrt jedoch die Masse plötzlich, und die Entwickelung von Salzsäure hört auf. Man lässt das Reactionsproduct dann erkalten und digerirt es mit Benzol, wobei das entstandene Benzoyl-nitropyrogallol in Krystallen zurückbleibt. Zur Reinigung wurde es aus grossen Mengen siedenden Benzols umkrystallisirt und dabei in haarfeinen,

hellgelben Nädelchen erhalten, die sich bei 200° verfärben und bei 214° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist in Aether leicht, hingegen in Benzol und Wasser nur äusserst schwer löslich; von Alkalien wird sie mit rothgelber Farbe aufgenommen, und mit Eisenchlorid giebt sie bei Gegenwart von Alkohol eine schwache Grünfärbung.

0.2038 g Sbst.: 0.4243 g CO_2, 0.0656 g H_2O. — 0.1899 g Sbst. 8.5 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{13}H_9NO_6$. Ber. C 56.73, H 3.27, N 5.09.
Gef. » 56.78, » 3.58, » 4.89.

Triacetyl-4-nitropyrogallol, $NO_2.C_6H_2(O.COCH_3)_3$.

Man erhitzt 0.5 g Nitropyrogallol mit 2 g Essigsäureanhydrid zum Sieden und fügt nach etwa 2 Stunden Wasser zu der zuvor abgekühlten Masse, wobei das anfangs ölige Reactionsproduct bald erstarrt. Es wurde in warmem Benzol aufgelöst und warmes Gasolin hinzugefügt, beim Erkalten schied sich dann das Triacetylnitropyrogallol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 85° ab. Dasselbe ist leicht in Aether, schwer in Benzol und Alkohol und garnicht in Gasolin löslich. Von Alkalien wird es in der Kälte kaum angegriffen, beim Erwärmen damit erhält man eine rothbraune Lösung.

0.3291 g Sbst.: 0.5862 g CO_2, 0.1134 g H_2O. — 0.2258 g Sbst.: 9.8 ccm N (14.5°, 722 mm).

$C_{12}H_{11}O_8N$. Ber. C 48.48, H 3.7, N 4.71.
Gef. » 48.58, » 3.83, » 4.83.

4-Nitro-pyrogallol-trimethyläther, $NO_2.C_6H_2(OCH_3)_3$.

Zu einer Lösung von 3 g Nitro-pyrogallol und 3 g Aetzkali in 30 ccm Wasser fügt man 2.5 g Dimethylsulfat und schüttelt die Flüssigkeit 3 Stunden mit der Maschine, dann fügt man wieder 1.5 g Aetzkali und 1.2 g Dimethylsulfat hinzu und schüttelt noch eine Stunde lang. Dieses Verfahren wiederholt man mit geringeren Mengen der Reagentien noch 2 Mal; dann erhitzt man die Flüssigkeit schliesslich noch mit einem reichlichen Ueberschuss von Aetzkali eine Weile und äthert sie aus, und zwar auch dann, wenn sie schon Krystalle abgesetzt haben sollte. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Oel, welches aber bald zum festen Nitro-pyrogallol trimethyläther erstarrt. Derselbe scheidet sich aus verdünntem Alkohol in farblosen Krystallen ab und schmilzt bei 44°; er ist in Aether leicht, weniger in Alkohol und schwer in verdünntem Alkohol und Wasser löslich; gegen Alkalien ist er beständig, und Eisenchlorid ist ohne Wirkung auf denselben.

0.1604 g Sbst.: 0.2997 g CO_2, 0.0789 g H_2O. — 0.111 g Sbst.: 6.7 ccm N (10.5°, 719 mm).

$C_9H_{11}O_5N$. Ber. C 50.70, H 5.16, N 6.57.
Gef. » 50.96, » 5.46, » 6.82.

Salzsaures 4-Amido-pyrogallol, $(HO)_3C_6H_2.NH_2.HCl$.

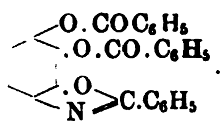
17 g Nitro-pyrogallol übergiesst man in einem geräumigen Gefäss mit 130 ccm concentrirter Salzsäure und giebt allmählich innerhalb ¹/₄ Stunde 36 g granulirtes Zinn hinzu, hierbei erwärmt sich die Flüssigkeit, das Nitro-pyrogallol geht in Lösung, und schliesslich tritt eine äusserst heftige Reaction ein, bei der die Masse in's Sieden geräth und ihre zuvor dunkel rothgelbe Farbe in hellgelb übergeht. Man erwärmt die Flüssigkeit nun noch so lange über freier Flamme, bis vollständige Entfärbung eintritt, was in der Regel nach 2 Stunden der Fall ist. Sollte hierbei das Zinn vollkommen in Lösung gehen, so thut man gut, noch einige Granalien hinzuzufügen. Die farblose Flüssigkeit verdünnt man dann mit 1600 ccm Wasser, entzinnt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, engt das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf etwa 100 ccm ein und verdunstet die concentrirte Lösung im Vacuum schliesslich zur Trockne, wobei in guter Ausbeute das salzsaure Amido-pyrogallol in schwach blaugrau gefärbten Krystallen zurückbleibt. Zur Reinigung löst man das Salz in absolutem Alkohol auf und fügt zu der warmen Lösung warmen Essigester. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man das Salz dann in feinen Nadeln, die entweder ganz farblos oder schwach lila gefärbt sind.

Das salzsaure Amidopyrogallol ist in Wasser sehr leicht löslich, weniger in Alkohol und sehr schwer in Essigester. Die wässrige Lösung färbt sich allmählich an der Luft, besonders schnell beim Erwärmen dunkel violet, auch die alkoholische Lösung zersetzt sich leicht unter Braunfärbung. Das in Wasser gelöste Salz färbt sich mit Alkalien von oben her braun; mit Eisenchlorid giebt es zunächst eine intensive blaue Färbung, die jedoch bald in Braun übergeht.

0.1536 g Sbst.: 0.23 g CO_2, 0.0678 g H_2O. — 0.1577 g Sbst.: 11.1 ccm N (11.5°, 720 mm). — 0.1622 g Sbst.: 11.3 ccm N (18.5°, 720 mm).

$C_6H_8O_3NCl$. Ber. C 40.56, H 4.51, N 7.89.
Gef. » 40.84, » 4.90, » 7.93, 7.6.

Bis-benzoyloxy-phenyl-benzoxazol,



2 g salzsaures Amidopyrogallol werden mit 10 g Benzoylchlorid unter Rückfluss im Oelbade anfangs auf 150° erhitzt. Bei dieser Tem-

peratur entweicht Salzsäure in Strömen; die Gasentwickelung hört jedoch bald auf, und man steigert nun die Temperatur, wobei auf's neue eine Abspaltung von Salzsäure einsetzt, die erst allmählich aufhört, wenn das Oelbad so hoch wie möglich erhitzt wird. Man giesst dann die Reactionsmasse in eine Schale, in der sie bald krystallinisch erstarrt, verreibt sie innig mit 5 g trockner Soda und laugt erst nach 24 Stunden mit viel Wasser aus. Es hinterbleibt dann das Dibenzoyldioxyphenylbenzoxazol, welches man zur Reinigung unter Zusatz von Thierkohle in siedendem Benzol auflöst; fügt man nun warmes Gasolin hinzu, so krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in weissen Nadeln vom Schmp. 144° aus. Sie ist wässrigen Lösungen der Alkalien, sowie Eisenchlorid gegenüber indifferent.

0.1546 g Sbst.: 0.4209 g CO_2, 0.057 g H_2O. — 0.1739 g Sbst.: 5.2 ccm N (12.5°, 711 mm).

$C_{27}H_{17}O_6N$. Ber. C 74.48, H 3.91, N 3.22.
Gef. » 74.25, » 4.10, » 3.31.

1.2.3.4-Tetraoxy-benzol, Apionol.

Eine Lösung von salzsaurem Amidopyrogallol in der 15-fachen Menge Wasser lässt man unter Rückfluss 8 Stunden lang im Oelbade, das auf 115° angeheizt ist, kochen und leitet gleichzeitig einen mässig schnellen Strom von Kohlensäure durch die anfangs farblose Flüssigkeit, die im Verlauf des Processes ganz dunkel wird und die man schliesslich im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Aetzkali zur Trockne eindunstet. Hierbei erhält man eine schwarz gefärbte Reactionsmasse, die im feingepulverten Zustand 4 Stunden lang mit Aether im Soxhlet'schen Apparat extrahirt wird; verdunstet man dann den Aether, so hinterbleibt das Tetraoxybenzol in bräunlich gefärbtem Zustand und zwar in einer Menge, die 25 pCt. der Theorie entspricht. Zur Reinigung krystallisirt man die Verbindung aus Benzol um, in welchem sie sehr schwer löslich ist und aus dem sie sich in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 161° wieder abscheidet.

Das Tetraoxybenzol nimmt beim Aufbewahren einen bräunlichen Stich an; es ist leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Essigester. In Alkalien löst es sich unter geringer Gelbfärbung; die Lösung absorbirt jedoch keinen Sauerstoff, wie ein besonderer Versuch lehrte. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung eine intensive blaue Färbung.

0.1457 g Sbst.: 0.2707 g CO_2, 0.059 g H_2O.

$C_6H_6O_4$. Ber. C 50.70, H 4.23.
Gef. » 50.67, » 4.50.

Schüttelt man die alkalische Lösung des Tetraoxybenzols mit *Dimethylsulfat* und äthert dann aus, so hinterbleibt beim Verdunsten

des Lösungsmittels ein farbloser Körper vom Schmp. 83°, der wahrscheinlich mit dem von Ciamician und Silber beschriebenen Tetramethylapionol vom Schmp. 89° identisch ist; er giebt auch wie dieses mit concentrirter Schwefelsäure eine farblose Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser rothbraun wird.

1.2.3.4-Tetraacetoxy-benzol, $C_6H_2(O.COCH_3)_4$.

Giebt man zu 0.5 g Tetraoxybenzol 2 g Essigsäureanhydrid und einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so erwärmt sich die Masse stark, und es entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Man giebt dann etwas Alkohol hinzu und filtrirt nach einiger Zeit das entstandene Tetraacetoxybenzol ab. Dasselbe krystallisirt aus einer Mischung von absolutem Alkohol und Gasolin in farblosen Nadeln vom Schmp. 136°, die beim Aufbewahren allmählich dunkelblau werden. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, schwer in Alkohol, Benzol und Gasolin; in Alkalien ist sie unlöslich.

0.164 g Sbst.: 0.3244 g CO_2, 0.0691 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_8$. Ber. C 54.19, H 4.52.
Gef. » 53.95, » 4.68.

1.2.3.4-Tetrabenzoyloxy-benzol, $C_6H_2(O.COC_6H_5)_4$.

0.2 g Tetraoxybenzol wurden mit 0.8 g Benzoylchlorid im Oelbade so lange auf ca. 200° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich; dann liess man die Reactionsmasse abkühlen und kochte sie mit absolutem Alkohol, bis der Geruch des Benzoylchlorids verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde das entstandene Tetrabenzoyloxybenzol abfiltrirt und zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in farblosen Blättchen abschied. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, schwer hingegen in Alkohol und Gasolin; in Alkalien ist sie unlöslich.

0.1054 g Sbst.: 0.2818 g CO_2, 0.0396 g H_2O.

$C_{34}H_{22}O_8$. Ber. C 73.12, H 3.94.
Gef. » 72.92, » 4.17.

4.6-Dinitro-pyrogallol, $C_6H(NO_2)_2(OH)_3$.

In 160 g concentrirte Schwefelsäure trägt man allmählich bei —16° 20 g gepulvertes Pyrogallolcarbonat ein, welches dabei in Lösung geht, und tropft bei derselben niedrigen Temperatur eine Mischung von 17 g rauchender Salpetersäure und 40 g concentrirter Schwefelsäure hinzu. Die Reactionsmasse bleibt nun noch 3 Stunden in der Kältemischung stehen und wird dann unter Benutzung eines grossen

Gefässes auf Eis gegossen, dem man 5 g Harnstoff zusetzt. Dabei scheidet sich ein Krystallbrei ab, der offenbar aus dem Dinitropyrogallolcarbonat besteht, welches sich jedoch nicht isoliren lässt, weil es sich in Berührung mit dem Eis unter starkem Aufschäumen sofort zersetzt und in Kohlensäure und Dinitropyrogallol zerfällt. Letzteres wird nach beendeter Gasentwickelung abfiltrirt und aus heissem Wasser, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt; aus demselben scheidet es sich in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 208° ab. Die Verbindung ist leicht in Aether und Alkohol, schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Wasser löslich; in Alkalien löst sie sich mit dunkelbrauner, in Wasser mit rothbrauner Farbe auf. Mit Eisenchlorid entsteht in der wässrigen Lösung eine grüne Färbung.

0.1741 g Sbst.: 0.213 g CO_2, 0.0304 g H_2O. — 0.1126 g Sbst.: 13.7 ccm N (21°, 719 mm).

$C_6H_4O_7N_2$. Ber. C 33.33, H 1.85, N 12.96.
Gef. » 33.37, » 1.94, » 13.09.

Triacetyl-4.6-dinitropyrogallol, $(NO_2)_2C_6H(O.COCH_3)_3$.

Giebt man zu 2 g Dinitropyrogallol und 4 g Essigsäureanhydrid einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so erhält man unter lebhafter Säureentwickelung eine klare Lösung, aus der beim Erkalten das Triacetyldinitropyrogallol auskrystallisirt. Zur Reinigung löst man dasselbe in absolutem Alkohol auf, aus dem es sich in farblosen Blättchen vom Schmp. 154° abscheidet; es ist leicht löslich in Aether, weniger in Benzol und schwer in Alkohol; in Alkalien ist es in der Kälte unlöslich.

0.1538 g Sbst.: 11.1 ccm N (11°, 721 mm.)

$C_{12}H_{10}O_{10}N_2$. Ber. N 8.19. Gef. N 8.16.

Salzsaures 4.6-Diamido-pyrogallol, $(HO)_3C_6H(.NH_2.HCl)_2$.

In einem grossen Gefäss giesst man zu 30 g Dinitropyrogallol 375 g concentrirte Salzsäure und trägt nach und nach 120 g granulirtes Zinn ein; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei, und es entsteht eine rothbraune Lösung. Plötzlich findet nun aber eine äusserst lebhafte Reaction statt, bei der die Flüssigkeit in's Sieden geräth und eine hellgelbe Farbe annimmt. Man kocht sie, eventuell unter Zusatz von noch etwas Zinn, jetzt noch so lange über freier Flamme, bis sie farblos wird, kühlt dann etwas ab und trägt Zink in dieselbe ein. Die vollkommen entzinnte Flüssigkeit (Schwefelwasserstoffprobe) wird schnell filtrirt, auf —16° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit gasförmiger Salzsäure gesättigt, wobei sich in annähernd quantitativer Menge das salzsaure Diamidopyrogallol in farblosen Nadeln abscheidet. Zur Reinigung kann man das Salz in verdünnter Salzsäure auflösen

und daraus durch Einleiten von Salzsäuregas wieder ausfällen, was jedoch für die meisten Zwecke nicht nöthig ist.

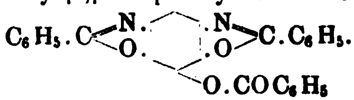
Das Salz ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, unlöslich in concentrirter Salzsäure und Essigester.

Die farblose, wässrige Lösung desselben oxydirt sich beim längeren Verweilen an der Luft und wird missfarben; mit Eisenchlorid giebt sie zunächst eine blauviolette Färbung, die aber bald verschwindet, indem ein dunkelbrauner Niederschlag entsteht; mit Alkalien oder Pyridin entsteht eine grüne Färbung.

0.2053 g Sbst.: 0.2398 g CO_2, 0.0849 g H_2O. — 0.3054 g Sbst.: 32.6 ccm N (11.5°, 721 mm).

$C_6H_{10}O_3N_2Cl_2$. Ber. C 31.44, H 4.37, N 12.23.
Gef. » 31.85, » 4.59, » 12.04.

Benzoyloxy-μ,μ'-diphenyl-benzdisoxazol,



2 g salzsaures Diamidopyrogallol werden mit 12 g Benzoylchlorid unter Rückfluss im Oelbade erhitzt. Bei 160° beginnt eine lebhafte Gasentwickelung; man steigert nun die Temperatur des Oelbades allmählich und erhitzt schliesslich so hoch wie möglich. Nach ca. 2 Stunden hört dann die Salzsäureentwickelung auf; man lässt erkalten und kocht die Reactionsmasse noch so lange mit absolutem Alkohol, bis das überschüssige Benzoylchlorid zersetzt ist, und filtrirt nach dem Abkühlen das entstandene Benzoyloxydiphenylbenzdisoxazol ab. Dasselbe ist in absolutem Alkohol und Benzol schwer löslich und krystallisirt aus Letzterem in farblosen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 291°. In verdünnter Alkalilauge ist es in der Kälte unlöslich.

0.1807 g Sbst.: 0.4966 g CO_2, 0.0605 g H_2O. — 0.1579 g Sbst.: 8.6 ccm N (12°, 720 mm).

$C_{27}H_{16}O_4N_2$. Ber. C 75.00, H 3.70, N 6.46.
Gef. » 74.95, » 3.72, » 6.19.

Pentaoxy-benzol, $C_6H(OH)_5$

Eine farblose Lösung von 10 g salzsaurem Diamidopyrogallol in 150 ccm Wasser erhitzt man im Oelbade, dessen Temperatur auf 115° gehalten wird, unter Rückfluss 8 Stunden zum Sieden und leitet gleichzeitig einen Strom von Kohlensäure durch die Flüssigkeit, die im Verlauf der Operation ganz dunkel wird, und die man nach Beendigung derselben über Schwefelsäure und Kali im Exsiccator zur Trockne verdunstet, wobei eine schwarz gefärbte Reactionsmasse hinterbleibt. Dieselbe wird fein gepulvert und im Soxhlet'schen Apparate einige

Stunden mit Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben nur 0.5 g rohes Pentaoxybenzol.

Zur Reinigung wurde dasselbe in Essigester gelöst und mit Benzol wieder ausgefällt, wobei es in schwach violet gefärbten, mikroskopisch kleinen Nädelchen erhalten wird, die sich beim Erhitzen schwärzen. Die Verbindung, welche wir nur in geringer Menge und wohl nicht in vollkommen reinem Zustande in Händen hatten, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigester, schwer in Wasser und nicht löslich in Benzol.

Von Alkalien wird sie mit grüner Farbe aufgenommen, und Eisenchlorid ertheilt der wässrigen Lösung eine dunkel rothbraune Färbung.

Das Pentaoxybenzol haben, wie in der Einleitung erwähnt wurde, Wenzel und Weidel schon vor uns dargestellt. Sie geben an, dass dasselbe farblose Krystalle bildet, schwer löslich in Wasser und fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln ist.

0.106 g Sbst.: 0.1753 g CO_2, 0.0378 g H_2O.

$C_6H_6O_5$. Ber. C 45.57, H 3.80.

Gef. » 45.10, » 3.96.

Pentaacetoxy-benzol, $C_6H(O.CO.CH_3)_5$.

Giebt man zu 0.25 g Pentaoxybenzol und 1 g Essigsäureanhydrid einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, so reagiren die Substanzen unter Erwärmung auf einander, und es entsteht eine klare Lösung. Nach dem Erkalten fügt man Alkohol hinzu und filtrirt alsbald das Pentaacetoxybenzol, welches inzwischen auskrystallisirt ist, ab. Zur Reinigung löst man dasselbe in einer Mischung von absolutem Alkohol und Gasolin, aus der es sich beim Erkalten in farblosen Nadeln abscheidet, die bei 165° unter Zersetzung schmelzen.

Die Verbindung ist leicht in Aether, schwer hingegen in Alkohol, Gasolin und Wasser löslich. In verdünnter Alkalilauge ist sie in der Kälte unlöslich, beim Erwärmen damit entsteht jedoch eine blaue Lösung.

0.124 g Sbst.: 0.2374 g CO_2, 0.058 g H_2O. — 0.0502 g Sbst.: 0.0955 g CO_2, 0.0208 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_{10}$. Ber. C 52.17, H 4.35.

Gef. » 52.21, 51.88, » 5.19, 4.6.

20. C. Paal und Conrad Amberger: Ueber colloïdale Metalle der Platingruppe. I.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. December 1903.)

Durch verdünnte, wässrige, ätzende Alkalien wird Eialbumin in der Wärme gelöst. Aus dieser Lösung lassen sich zwei Spaltungsproducte abscheiden, von denen das eine durch Säuren gefällt wird, während das andere gelöst bleibt. Die durch Säuren fällbare Substanz wurde als Protalbinsäure, die wasserlösliche als Lysalbinsäure bezeichnet[1]). Die Alkalisalze beider Säuren geben mit Schwermetallsalzen Niederschläge, in denen das Schwermetall an die Stelle des Alkalis getreten ist. Die Fällungen zeigen die bemerkenswerthe Eigenschaft, sich in fixen, ätzenden Alkalien wieder zu lösen, ohne dass sich hierbei, wie zu erwarten wäre, das Schwermetall, z. B. Silber, Quecksilber, Eisen etc., als Oxyd bezw. Hydroxyd abscheidet. Es konnte festgestellt werden, dass das durch den Aetzalkalizusatz gebildete Schwermetall-Oxyd bezw. -Hydroxyd in colloïdaler Lösung bleibt und durch das zurückgebildete protalbinsaure oder lysalbinsaure Alkali eine auffallende Beständigkeit erhält. Diese Hydrosole, z. B. des Silberoxyds und Quecksilberoxyds, gemischt mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali, lassen sich auch in fester, dauernd wasserlöslicher Form gewinnen[2]). Ferner gelang es, die wässrigen, colloïdalen Lösungen des Silberoxyds mit den Alkalisalzen der beiden Eiweissspaltungsproducte durch Erwärmen in colloïdales, elementares Silber[3]) überzuführen, das durch Eindampfen ebenfalls in haltbarer, fester Form darstellbar war. Beim Ansäuern dieser colloïdalen Silberlösungen fällt colloïdales Silber, gemischt mit organischer Substanz, aus. Der Niederschlag ist in Wasser unlöslich, wird aber von verdünnten, wässrigen Alkalien wieder mit den ursprünglichen Eigenschaften gelöst. In ganz ähnlicher Weise wurde auch das Hydrosol des Goldes[4]) in flüssiger und fester Form ererhalten. Bei der vorstehend erwähnten Reduction der colloïdalen Oxyde zum betreffenden Metallhydrosol bilden die Eiweissspaltungsproducte das reducirende Agens.

Es liess sich ferner nachweisen, dass gewisse colloïdale Schwermetalloxyde, wie sie unter Anwendung der Salze der beiden Eiweissderivate erhältlich sind, sich auch durch andere, den Lösungen zugesetzte Reductionsmittel zu colloïdalen Metallen reduciren lassen.

---

[1]) Diese Berichte 35, 2195 [1902].
[2]) Diese Berichte 35, 2206, 2219 [1902].
[3]) Diese Berichte 35, 2224 [1902]. [4]) Diese Berichte 35, 2236 [1902].

Wir haben nun versucht, auf diesem Wege zu den colloïdalen Metallen der Platingruppe zu gelangen, und berichten nachstehend über die Darstellung von colloïdalem Platin, Palladium und Iridium.

Versetzt man eine überschüssige Natronlauge enthaltende, wässrige Lösung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium mit löslichen Platin-, Palladium- oder Iridium-Verbindungen und erwärmt, so tritt erst nach längerem Erhitzen eine von Dunkelfärbung begleitete, geringfügige Reduction ein. Die reducirende Wirkung der beiden Eiweissspaltungsproducte erweist sich den Verbindungen der Platinmetalle gegenüber als zu schwach.

Dagegen war zur Darstellung von colloïdalem Platin und Palladium bei Gegenwart von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium Hydrazinhydrat geeignet, während Formaldehyd und Hydroxylamin, die ebenfalls versucht wurden, nicht zum Ziel führten.

Das colloïdale Iridium gewannen wir mittels einer Reductionsmethode, die unseres Wissens bisher zur Darstellung colloïdaler Metalle nicht angewendet wurde, nämlich durch Einwirkung von Natriumamalgam.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Lösungen von colloïdalem Platin, Palladium und Iridium bei Anwesenheit des Natriumsalzes eines der beiden Eiweissspaltungsproducte zeigten genau dasselbe Verhalten gegen Säuren und Basen, wie die schon beschriebenen, unter Anwendung von protalbinsaurem und lysalbinsaurem Natrium dargestellten Präparate von colloïdalem Silber und Gold (l. c.). Wie diese lassen sie sich in fester, wasserlöslicher Form gewinnen und werden aus ihren colloïdalen Lösungen durch Säuren gefällt. Diese Niederschläge sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber wieder in Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften. Auch in der Beständigkeit gegen Elektrolyte zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den neuen, mit den Eiweissderivaten vereinigten Platincolloïden und den analogen Hydrosolen des Goldes und Silbers.

I. Colloïdales Platin.

Sehr verdünnte Lösungen von colloïdalem Platin sind schon auf verschiedenen Wegen erhalten worden, so von Lottermooser[1]) durch Reduction von Platinchlorid mit Formaldehyd bei Gegenwart von etwas Alkali, von Gutbier[2]) mittels Hydrazinhydrat. Henrich[3]) verwen-

[1]) Ueber anorganische Colloïde, Stuttgart 1901, S. 33.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 32, 352. Wie mir Hr. Privatdocent Dr. Gutbier mittheilt, hat er auch andere Metalle der Platingruppe durch Reduction mit Hydrazinhydrat in Form flüssiger Hydrosole dargestellt. Ueber diese Versuche wird Hr. Gutbier demnächst a. a. O. berichten.

[3]) Diese Berichte 36, 609 [1903].

dete als Reductionsmittel Brenzcatechin, Garbowsky[1]) Gallussäure, Tannin, Protocatechusäure und Pyrogallol. Auf physikalischem Wege gewann G. Bredig[2]) sehr reine, aber ebenfalls stark verdünnte Lösungen von colloïdalem Platin durch Zerstäubung von Platindraht unter Wasser. Diese flüssigen Hydrosole des Platins sind wenig beständig; sie scheiden unter dem Einfluss von Säuren, Basen und Neutralsalzen mehr oder minder rasch unlösliches Platin ab. Die Gewinnung des Platinhydrosols in trocknem Zustande ist den genannten Forschern bisher nicht gelungen.

Darstellung von colloïdalem Platin mittels lysalbinsaurem Natrium.

I. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in der 30-fachen Menge Wasser gelöst und etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des sämmtlichen in der zuzusetzenden Platinchlorwasserstoffsäure enthaltenen Chlors nothwendig ist. Zu der alkalischen Flüssigkeit fügt man dann 2 g Platinchlorwasserstoff, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Die klare, dunkelrothbraune Lösung, mit Hydrazinhydrat in geringem Ueberschuss versetzt, färbte sich unter Gasentwickelung und Aufschäumen dunkel. Die Reduction schien nach kurzer Zeit beendigt, daher wurde die schwarze, im auffallenden Lichte undurchsichtige Flüssigkeit, die im durchfallenden Licht in dünner Schicht klar und schwarzbraun erschien, der Dialyse gegen Wasser unterworfen. Auf diese Weise gelang es nach mehrmaligem Wechsel des Aussenwassers, überschüssige Natronlauge, unangegriffenes Hydrazinhydrat und das bei der Reaction entstandene Chlornatrium aus der colloïdalen Lösung zu entfernen. Der filtrirte Dialysatorinhalt wurde hierauf vorsichtig auf dem Wasserbade concentrirt und schliesslich im evacuirten Exsiccator zur Trockne gebracht.

Das Präparat stellte schwarze, stark glänzende, spröde Lamellen dar, die sich in Wasser leicht und vollständig zu einer schwarzen, undurchsichtigen Flüssigkeit lösten, welche in dünner Schicht im durchfallenden Licht klar war und schwarzbraune Farbe besass. Für die Analyse wurde die Substanz bei 100° in vacuo getrocknet. Sie behielt auch nach dem Erhitzen ihre Wasserlöslichkeit und ihre sonstigen Eigenschaften bei.

---

[1]) Diese Berichte 36, 1215 [1903]. Die Anwendung von Tannin zur Darstellung colloïdaler Metalllösungen ist nicht neu. Schon Carey Lea (diese Berichte 24, Ref. 620 [1891]) hat sich des Tannins zur Gewinnung von colloïdalem Silber bedient.

[2]) Anorganische Fermente, Leipzig 1901, S. 30.

Die Bestimmung des Platins und Natriums geschah bei allen, die beiden Elemente enthaltenden Präparaten durch Verkohlen, worauf das Alkali mit Wasser extrahirt und als Natriumsulfat gewogen wurde. Das Platin wurde im Rückstande durch starkes Glühen von der Kohle befreit,

0.3196 g Sbst. : 0.0792 g Pt, 0.1095 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 24.77, Na 11.07.

Nach dem angewandten Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure erwarteten wir, dass das feste Präparat ca. 50 pCt. Platin enthalten würde. Eine Erklärung für den zu geringen Platingehalt fand sich nach Untersuchung der Diffusate. Das farblose Diffusionswasser enthielt nicht unbeträchtliche Mengen Platin gelöst, das durch Schwefelwasserstoff nach dem Ansäuern gefällt wurde.

Es war somit ein Theil des zugesetzten Platins in Folge zu kurzer Einwirkung des Hydrazinhydrats der Reduction entgangen.

Ein Theil des vorstehend beschriebenen Präparates I wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure vorsichtig versetzt. Es fiel ein schwarzer, flockiger Niederschlag aus, der sich in feuchtem Zustande leicht in verdünnten, wässrigen Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften löste. Die Fällung trocknete im Exsiccator zu spröden Körnern ein, welche Farbe und Glanz der Pechkohle zeigten und sich bei gelindem Erwärmen mit sehr verdünnter Natronlauge wieder colloïdal lösten. Nach einjähriger Aufbewahrung war jedoch der grösste Theil des Products alkaliunlöslich geworden.

0.1856 g Sbst.: 0.1106 g Pt.

Gef. Pt 59.59.

Wie bei den durch Fällung mit verdünnten Säuren analog dargestellten Präparaten von colloïdalem Silber und Gold (l. c.) hat auch beim colloïdalen Platin durch die Fällung eine Anreicherung von Metall stattgefunden. Während aber die gefällten Gold- und Silber-Präparate ihre Alkalilöslichkeit auch nach dem Trocknen bewahren, geht das mit freier Lysalbinsäure vereinigte colloïdale Platin in relativ kurzer Zeit in die unlösliche Modification über. Dagegen ist das Hydrosol des Platins in Combination mit lysalbinsaurem Alkali auch in fester Form dauernd haltbar.

II. Da bei Darstellung des Präparats I die Reductionsdauer zu kurz war, wurden nochmals in den bei Versuch I angegebenen Mengenverhältnissen lysalbinsaures Natrium, Natronlauge und Platinchlorwasserstoff der Einwirkung des Hydrazinhydrats unterworfen. Nachdem die Hauptreaction, die sich durch Aufschäumen kund gab, beendigt war, wurde die Flüssigkeit noch 5 Stunden stehen gelassen. Bei der nachfolgenden Reinigung mittels Dialyse konnte im Diffusat

kein Platin nachgewiesen werden. Das Präparat wurde in der oben angegebenen Art in feste Form gebracht. Es bildete ebenfalls schwarze, glänzende Lamellen, die sich in wenig kaltem Wasser spielend leicht zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten. Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz löste sich nach einem Jahre auf Zusatz einer Spur Alkali noch vollständig bei schwachem Erwärmen in Wasser.

0.3546 g Sbst.: 0.1776 g Pt, 0.0392 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 50.08, Na 3.55.

In den Mittheilungen des Einen von uns über »colloïdales Silber und Gold« (l. c.) wurde auf die grosse Beständigkeit dieser Substanzen gegen Säuren, Basen und Neutralsalze hingewiesen, die zwar mit steigendem Gehalt an colloïdalem Metall abnimmt, aber auch bei den höchstprocentigen Producten immer noch enorm gross ist im Vergleich zum Verhalten von Metallcolloïden, die nach anderen Methoden dargestellt worden sind. Auch die lysalbinsaures Natrium enthaltenden Präparate von colloïdalem Platin erwiesen sich gegen Elektrolyte sehr beständig.

Für die Versuche kam eine 0.15-procentige Lösung des vorstehend beschriebenen Präparats II in Anwendung. Eine Probe dieser Lösung gab mit Salzsäure eine feinflockige, schwarze Fällung, die alles Platin enthielt und sich auf Zusatz von Natronlauge wieder mit der ursprünglichen Farbe löste. Diese Fällung und Lösung wurde noch 4 Mal wiederholt, ohne dass Gelbildung eintrat, obwohl sich die Flüssigkeit bei dem abwechselnden Zusatz von Säure und Lauge stark erwärmt hatte.

Als eine Probe der wässrigen Lösung des Colloïds mit dem 5-fachen Volumen 10-procentiger Kochsalzlösung vermischt wurde, trat weder in der Kälte, noch beim nachfolgenden Erhitzen bis zum Sieden Fällung ein. Auch als die Platinlösung mit dem 5-fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung versetzt wurde, blieb die Flüssigkeit in der Kälte unverändert, beim Erhitzen schied sich das Hydrosol in Form eines schwarzen, flockigen Niederschlages ab. Ebenso erwies sich eine 10-procentige, wässrige Natriumphosphatlösung (4 Vol.) gegen die Platinlösung (1 Vol.) in der Kälte und beim Kochen wirkungslos.

Eine weitere Probe der Colloïdlösung blieb, mit dem 5-fachen Volumen 10-procentiger Chlorcalciumlösung vermischt, bei Zimmertemperatur unverändert; erst beim beginnenden Kochen trat Fällung ein.

Vergleicht man das Verhalten dieser colloïdalen Platinlösungen mit solchen, die nach anderen Methoden bisher dargestellt worden sind, so fällt diesen gegenüber die enorme Beständigkeit des durch die Eiweissspaltungsproducte geschützten Platinhydrosols gegen

Elektrolyte auf, eine Beständigkeit, die sogar noch die der ähnlich gewonnenen, colloïdalen Gold- und Silber-Hydrosole (l. c.) übertrifft.

Wie bei Präparat I angegeben, verliert die daraus durch Säuren erzeugte Fällung von colloïdalem Platin und freier Lysalbinsäure bei längerer Aufbewahrung und besonders rasch unter dem Einfluss der Wärme ihre Alkalilöslichkeit. In noch höherem Maasse war dies bei dem aus dem platinreicheren Präparate II durch Essigsäure hervorgerufenen Niederschlage der Fall. In feuchtem Zustande löste er sich vollständig mit den ursprünglichen Eigenschaften in Alkali und verwandelte sich beim Trocknen in schwarze, glänzende Körner, die schon nach ein paar Tagen ihre Löslichkeit in verdünnter Natronlauge und Ammoniak fast ganz verloren hatten.

0.355 g Sbst.: 0.2604 g Pt.

Gef. Pt 73.35.

Auffallend ist die schützende Wirkung, welche lysalbinsaures Alkali auf das Platinhydrosol ausübt, im Gegensatz zur freien Lysalbinsäure, die in den durch Essigsäure erzeugten Platinfällungen enthalten ist, den relativ raschen Uebergang des Platinhydrosols in die unlösliche Modification aber nicht zu verhindern vermag.

III. In den Mittheilungen des Einen von uns »über colloïdales Silber und Gold« (l. c.) sind Präparate beschrieben, welche dadurch gewonnen wurden, dass man mit protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Alkali vereinigtes, colloïdales Silber und Gold durch Säuren fällte und dann wieder in Alkali löste. Auf diesem Wege gelang es, von Producten mit niedrigem Silber- oder Gold-Gehalt ausgehend, sehr hochprocentige Metallhydrosole zu erhalten. Wir haben dieses Verfahren nun auch zur Darstellung eines Präparats von colloïdalem Platin angewendet.

2 g lysalbinsaures Natrium wurden in der 30-fachen Menge Wasser gelöst, etwas mehr als die zur Zersetzung des Platinchlorids nöthige Menge Natronlauge und hierauf 3.6 g Platinchlorid (= 2 g Platin) in concentrirter, wässriger Lösung zugegeben. Nach beendigter Reduction mittels Hydrazinhydrat (Einwirkungsdauer 5 Stunden) entfernte man den grössten Theil der anorganischen Beimengungen durch Dialyse und versetzte dann die filtrirte, colloïdale Lösung mit Essigsäure, so lange noch Fällung eines schwarzen, einflockigen Niederschlages stattfand. Die durch Auswaschen auf dem Filter von Mutterlauge befreite Fällung von colloïdalem Platin + freier Lysalbinsäure wurde in Wasser suspendirt und durch etwas Natronlauge in Lösung gebracht. Aus der so erhaltenen, tiefschwarzen Flüssigkeit entfernt man dann die überschüssige Natronlauge durch nochmalige Dialyse und bringt die Lösung durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und schliesslich im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure zur Trockne.

Wir erhielten auf diese Weise das Präparat als schwarze, spröde, schwach glänzende Masse, die sich langsam in kaltem Wasser löste. Bei gelindem Erwärmen tritt rasch vollständige Lösung ein.

0.4614 g Sbst.: 0.302 g Pt, 0.061 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 65.45, Na 4.28.

Es hat somit durch das Fällen und Wiederauflösen in Alkali eine Anreicherung des Präparats an colloïdalem Platin stattgefunden.

Wie die folgenden Versuche lehren, lassen sich aber auch direct Producte mit hohem Gehalt an Platinhydrosol gewinnen.

IV. 1.25 g lysalbinsaures Natrium wurden in 40 ccm Wasser gelöst, 2.5 g Aetznatron und hierauf 5 g Platinchlorwasserstoffsäure, in je 20 ccm Wasser gelöst, hinzugefügt. Das Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Natrium und Platin war 1 : 2, sodass ein Präparat mit ca. 66 pCt. Platin entstehen konnte. Die Reduction mit Hydrazinhydrat, sowie die weitere Reinigung und Isolirung des Products in fester Form geschahen in der schon angegebenen Weise.

Wir erhielten die Substanz in Form schwarzer, lebhaft glänzender Lamellen, die sich noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung spielend leicht in wenig kaltem Wasser zu einer im auffallenden Licht schwarzen, im durchfallenden Licht in dünner Schicht schwarzbraun gefärbten Flüssigkeit lösten. Durch einstündiges Erhitzen der festen Substanz auf 100° in vacuo wurde die Löslichkeit in Wasser nicht beeinflusst.

0.443 g Sbst.: 0.2838 g Pt, 0.0432 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 64.06, Na 3.13.

Der etwas zu niedrig gefundene Platingehalt (theoretisch 66.6 pCt.) erklärt sich aus dem Umstande, dass während der Dialyse eine geringe Menge lösliches Platinsalz in das Diffusat übergegangen, die Reduction demnach nicht ganz quantitativ verlaufen war.

V. Dieses Product wurde wie das vorstehend beschriebene dargestellt. Auf 1 Th. lysalbinsaures Natrium kamen 6 Th. Platinchlorwasserstoffsäure (= 3 Th. Pt), sodass ein Präparat mit 75 pCt. entstehen konnte. Die durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade und Eintrocknen der concentrirten Lösung im Exsiccator erhaltene Substanz zerfiel in spröde, schwarze, glänzende Körnchen, die sich noch nach halbjähriger Aufbewahrung in Wasser bis auf einen unbedeutenden Rückstand zu einer schwarzen Flüssigkeit lösten.

0.4577 g Sbst.: 0.3268 g Pt, 0.0479 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 71.4, Na 3.38.

Während der Diffusion hatte sich etwas unlösliches Platin abgeschieden, weshalb der Platingehalt des Präparates niedriger war, als dem angewandten Mengenverhältniss zwischen lysalbinsaurem Salz und Platinchlorwasserstoffsäure entspricht (75 pCt. Pt).

Colloïdales Platin mit protalbinsaurem Natrium.

I. Zur Darstellung eines Präparats mit 50 pCt. Gehalt an colloïdalem Platin wurde in der schon angegebenen Weise 1 g protalbinsaures Natrium in alkalischer Lösung mit 2 g Platinchlorwasserstoffsäure versetzt und mit Hydrazinhydrat reducirt. Die durch Dialyse gegen Wasser gereinigte Reductionsflüssigkeit zur Trockne gebracht, lieferte eine in schwarze, glänzende Lamellen zerfallende Masse, die sich leicht in Wasser mit den schon erwähnten Eigenschaften löste. Die Wasserlöslichkeit blieb bis jetzt, nach fast einjähriger Aufbewahrung, unverändert erhalten.

0.31 g Sbst.: 0.1351 g Pt, 0.0487 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 43.6, Na 5.1.

In Folge ungenügend langer Einwirkung des Hydrazinhydrats war ein geringer Theil der zugesetzten Platinverbindung der Reduction entgangen und während der Dialyse wegdiffundirt.

Ein Theil des Präparats wurde in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt. Es schied sich colloïdales Platin, mit freier Protalbinsäure vermischt, aus. Die in Wasser unlösliche Fällung löste sich anfänglich vollständig in wenig Alkali, verlor jedoch nach dem Trocknen ihre Alkalilöslichkeit im Laufe einiger Monate fast ganz.

0.26 g Sbst.: 0.127 g Pt.

Gef. Pt 48.86.

II. Bei Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt die directe Darstellung sehr hochprocentiger Producte von colloïdalem Platin noch leichter als mit lysalbinsaurem Salz, da jenes eine noch ausgesprochenere »schützende« Wirkung als dieses besitzt. In der Absicht, ein Präparat mit ca. 80 pCt. colloïdalem Platin darzustellen, kamen auf 0.5 g protalbinsaures Natrium 4 g Platinchlorwasserstoffsäure (= 2 g Pt) in Anwendung. Während der Dialyse der mit Hydrazinhydrat reducirten Mischung schied sich eine minimale Menge unlösliches Platin in Form eines feinen, schwarzen Pulvers ab. Wir erhielten das Präparat in Gestalt schwarzer, glänzender Lamellen, die sich in kaltem Wasser äusserst langsam, dagegen auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge in warmem Wasser rasch bis auf einen unbedeutenden Rückstand lösten. Nach halbjähriger Aufbewahrung konnte eine geringe Abnahme der Löslichkeit festgestellt werden.

0.9282 g Sbst.: 0.7254 g Pt, 0.0546 g Na_2SO_4.

Gef. Pt 78.15, Na 1.95.

Die wässrige Lösung dieses Präparats von colloïdalem Platin erwies sich ebenfalls gegen Elektrolyte sehr beständig. Für die Versuche wurde eine 0.1 pCt. Platinhydrosol enthaltende Lösung ver-

wendet. Eine Probe davon behielt auch nach fünfmaligem Fällen mit Salzsäure und jedesmaligem Wiederlösen in Natronlauge ihren Hydrosolcharakter bei. Erst nach viertägigem Stehen der so behandelten Probe begann eine geringe Abscheidung des Platingels.

Als 1 Vol. der Platinlösung mit dem vierfachen Vol. 10-procentiger Kochsalzlösung versetzt und zum Sieden erhitzt wurde, trat keine Veränderung ein. Beim Vermischen mit dem fünffachen Volumen gesättigter, wässriger Chlornatriumlösung blieb die colloïdale Platinlösung bei Zimmertemperatur ebenfalls unverändert. Erst als die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt wurde, schied sich Platin in Form schwarzer Flocken ab. 10-procentige Natriumphosphatlösung (4-faches Vol.) rief weder in der Kälte, noch beim Aufkochen Fällung hervor; erst nach viertägigem Stehen war eine geringe Ausscheidung bemerkbar. 10-procentige Chlorcalciumlösung (5 Vol.) bewirkte dagegen schon in der Kälte Fällung von unlöslichem Platin in Gestalt schwarzer, feiner Flocken.

II. Colloïdales Palladium.

Sehr verdünnte, colloïdale Palladiumlösungen sind von A. Lottermooser[1]) durch Reduction von Palladiumchlorid mit Formaldehyd und von J. Bredig[2]) durch elektrische Kathodenzerstäubung unter Wasser dargestellt worden. In fester Form konnte das Hydrosol dieses Elementes bisher nicht erhalten werden.

Während sich hochprocentige Präparate von colloïdalem Platin (s. o.) in Combination sowohl mit lysalbinsaurem, als auch protalbinsaurem Natrium in fester, haltbarer Form gewinnen lassen, gelingt dies beim Palladium nur unter Anwendung des letzteren Salzes, während lysalbinsaures Natrium keine genügend »schützende« Wirkung auf das Palladiumhydrosol auszuüben vermag, sodass zwar Lösungen des Hydrosols in ziemlich concentrirtem Zustande herzustellen sind, die aber nach einiger Zeit den grössten Theil des Palladiums unlöslich abscheiden.

Colloïdales Palladium mit lysalbinsaurem Natrium.

Versucht man unter den Versuchsbedingungen, nach welchen, wie oben beschrieben, Präparate von colloïdalem Platin mit lysalbinsaurem Natrium darstellbar sind, auch solche von colloïdalem Palladium zu erhalten, so scheiden sich schon auf Zusatz des Palladiumchlorids zur alkalischen Lysalbinsäurelösung rothbraune Flocken einer noch nicht

---

[1]) l. c., S. 34. [2]) l. c., S. 31.

näher untersuchten, palladiumhaltigen Substanz aus[1]). Die Ausscheidung dieses Körpers lässt sich jedoch vermeiden, wenn man mit verdünnteren Lösungen arbeitet.

0.5 g lysalbinsaures Natrium wurden in 25 ccm Wasser gelöst, etwas mehr Natronlauge zugegeben, als zur Bindung des im zuzusetzenden Palladiumchlorid enthaltenen Chlors nöthig ist, und dann 1.6 g Palladiumchlorid (= 1 g Pd), in 75 ccm Wasser gelöst, eingetragen.

Die Mischung färbte sich rothbraun und blieb klar. Hydrazinhydrat im Ueberschuss bewirkte Reduction unter Gasentwickelung, wobei sich die Flüssigkeit tief schwarz färbte. Nach einstündigem Stehen wurde sie der Dialyse gegen Wasser unterworfen, bis im Diffusat kein Chlornatrium mehr nachweisbar war. Während der Dialyse hatte sich unlösliches, elementares Palladium in schwarzen Flocken abgeschieden. Das Filtrat wurde vorsichtig eingeengt und schliesslich im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure eingetrocknet.

Wir erhielten so eine graue, spröde, in Körnchen zerfallende Masse, die sich ohne Rückstand in Wasser löste. Die Lösung war im durchfallenden Licht in dünner Schicht grünlich-schwarz und klar, im auffallenden Licht erschien sie undurchsichtig schwarz. Einstündiges Erhitzen der Substanz auf 100^0 in vacuo änderte nichts an ihrer Löslichkeit.

0.4277 g Sbst.: 0.031 g Pd, 0.1012 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 7.24, Na 7.57.

Den angewandten Mengenverhältnissen entsprechend, hätte ein Präparat mit ca. 66 pCt. Pd entstehen sollen. Der grösste Theil des ursprünglich colloïdal gelösten Palladiums war aber schon während der Dialyse in die unlösliche Modification übergegangen.

Colloïdales Palladium mit protalbinsaurem Natrium.

Die Darstellung haltbarer Präparate von colloïdalem Palladium unter Anwendung von protalbinsaurem Alkali gelingt ebenso leicht wie die der analogen Platinproducte.

Je nach den angewandten Mengenverhältnissen zwischen Alkalisalz und Palladiumchlorid lassen sich Präparate mit verschiedenem annähernd vorherbestimmbarem Gehalt an colloïdalem Palladium gewinnen.

I. Wir versuchten zuerst ein Präparat darzustellen, in welchem sich die Menge des protalbinsauren Salzes zu der des colloïdalen Palladiums wie 2 : 1 verhielt.

---

[1]) Fügt man Hydrazinhydrat hinzu, so tritt Reduction ein: die Flocken färben sich schwarz unter Bildung von elementarem Palladium, das aber nicht in colloïdale Lösung übergeht.

2 g protalbinsaures Natrium wurden in 50 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und dann 1.6 g Palladiumchlorid (= 1 g Pd), in 25 ccm Wasser gelöst, langsam zugegeben. Die entstandene, rothbraune Flüssigkeit blieb klar und wurde mit Hydrazinhydrat tropfenweise versetzt. Die Reduction trat sofort unter Aufschäumen ein. Sie vollzieht sich rascher und energischer als beim Platin. Nach dreistündigem Stehen wurde die schwarze Lösung zur Befreiung von überschüssiger Natronlauge, Hydrazinhydrat und Chlornatrium in den Dialysator gebracht und so lange gegen Wasser dialysirt, bis im Aussenwasser keine Reaction auf Hydrazinhydrat und Kochsalz mehr auftrat. Palladium konnte im Diffusat nicht nachgewiesen werden; die Reduction war daher quantitativ verlaufen.

Die so gereinigte Lösung wurde bei 60—70° eingeengt und zuletzt über Schwefelsäure in vacuo eingetrocknet. Es resultirten schwarze, glänzende Lamellen, die sich in Wasser ohne Rückstand lösten. Nach fast einjähriger Aufbewahrung hatte sich das Präparat nicht verändert. Die Lösung ist im auffallenden Licht undurchsichtig schwarz, im durchfallenden Licht erscheint sie in dünner Schicht klar, schwarzbraun mit grünlichem Schimmer. Die Ausbeute betrug 2.9 g.

Die Analyse dieses und der übrigen Palladium und Natrium enthaltenden Präparate wurde analog der Analyse der entsprechenden Platinpräparate (S. 127) ausgeführt. Die Präparate wurden bei 100° in vacuo getrocknet.

0.7594 g Sbst.: 0.2488 g Pd, 0.1189 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 32.76, Na 5.01.

Nach dem angewandten Mengenverhältniss (2 : 1) war ein 33 pCt. Palladium enthaltendes Product zu erwarten. In der That besass das Präparat fast genau diese Zusammensetzung.

Ein Theil der Substanz wurde in Wasser gelöst und so lange Essigsäure zugegeben, als noch ein flockiger, schwarzer Niederschlag entstand. Die Fällung war unlöslich in Wasser, löste sich aber sofort auf Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Alkali. In trocknem Zustande stellte das Product schwarze, glänzende Körner dar, die aus dem festen Hydrosol des Palladiums und freier Protalbinsäure bestanden.

0.5596 g Sbst.: 0.223 g Pd.

Gef. Pd 39.85.

Durch die Fällung war somit eine Anreicherung an Palladium eingetreten.

Nach fast einjähriger Aufbewahrung war das Product in verdünnter Natronlauge und Ammoniak in der Wärme noch rasch und vollständig mit den oben angegebenen Eigenschaften löslich geblieben. Es zeigt somit dasselbe Verhalten wie die analog dargestellten col-

loïdalen Gold- und Silber-Präparate (l. c), während die vorstehend beschriebenen Präparate von colloïdalem Platin mit freier Protalbin- und Lysalbin-Säure ihre Alkalilöslichkeit nach verhältnissmässig kurzer Zeit einbüssen.

II. In der vorstehend angegebenen Weise wurden protalbinsaures Natrium und Palladiumchlorid im Verhältniss von 1 Th. Alkalisalz: 1 Th. Palladium (= 1.6 Th. $PdCl_2$) mit Hydrazinhydrat reducirt. Das Alkalisalz wurde in der fünfzigfachen, das Palladiumsalz in der fünfundzwanzigfachen Menge Wasser (auf Pd bezogen) gelöst. Sind die Lösungen concentrirter, so scheidet sich leicht die schon erwähnte rothbraune, flockige Substanz beim Vermischen ab.

Das Präparat wurde in spröden, schwarzen, glänzenden Lamellen erhalten, die sich leicht und vollständig in kaltem Wasser lösten. Nach $^3/_4$-jähriger Aufbewahrung löste sich die Substanz in kaltem Wasser langsam, bei schwachem Erwärmen rasch und vollständig.

0.612 g Sbst. : 0.2741 g Pd, 0.0908 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 44.78, Na 4.81.

Der gefundene Gehalt an Palladium ist etwas niedriger, als nach den angewandten Mengenverhältnissen zu erwarten gewesen wäre (50 pCt.). Der Verlust an Palladiumhydrosol war während der Dialyse in Folge Abscheidung einer geringen Menge unlöslichen Palladiums eingetreten.

Aus der wässerigen Lösung des Präparats II lässt sich, wie bei Präparat I schon angegeben, das feste Hydrosol des Palladiums, mit freier Protalbinsäure vereinigt, ebenfalls durch Essigsäure in Gestalt schwarzer, in Wasser unlöslicher Flocken ausfällen, die sich feucht in ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen und diese Eigenschaft auch in trocknem Zustande, in welchem die Substanz schwarze, glänzende, spröde Körner bildet, nicht verlieren. Nach $^3/_4$-jährigem Stehen war das Product in verdünnter Natronlauge und Ammoniak noch vollständig löslich.

0.476 g Sbst.: 0.2381 g Pd.

Gef. Pd 50.02.

Die folgenden Präparate wurden in der Weise dargestellt, dass auf 1 Th. protalbinsaures Natrium 2, 3 und 4 Th. Palladium in Form des in Wasser gelösten Palladiumchlorids in Anwendung kamen und so Producte mit 66.7, 75 und 80 pCt. Palladiumhydrosol entstehen konnten.

Für die Darstellung dieser hochprocentigen Colloïde erwies es sich vortheilhaft, das protalbinsaure Salz in der 75-fachen Menge und das Palladiumchlorid in der 25-fachen Menge Wasser zu lösen. Wie aus den Analysen hervorgeht, lässt sich ein geringer Verlust an Pal-

ladium, das sich während der Dialyse in Form eines feinen, schwarzen Pulvers unlöslich abscheidet, nicht vermeiden. In den Diffusaten war Palladium nie nachzuweisen.

III. Auf 1 Th. protalbinsaures Natrium wurden 3.3 Th. $PdCl_2$ (= 2 g Pd) angewendet. Das Präparat besass die schon erwähnten Eigenschaften. Es löste sich langsam, aber vollständig in kaltem Wasser, rasch bei schwachem Erwärmen zu einer schwarzen Flüssigkeit. Auch die für die Analyse bei 100° in vacuo getrocknete Substanz hatte ihre Wasserlöslichkeit noch nach mehr als halbjähriger Aufbewahrung vollständig bewahrt.

0.71 g Sbst.: 0.426 g Pd, 0.132 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 60.01, Na 5.03.

IV. 1 Th. protalbinsaures Natrium und 5 Th. $PdCl_2$ (= 3 Th. Pd) wurden in verdünnter, alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat behandelt.

Schwarze, glänzende Körner, die sich noch nach einem halben Jahre leicht und ohne Rückstand in Wasser lösten.

0.6134 g Sbst.: 0.4094 g Pd, 0.0566 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 66.74, Na 2.96.

V. 1 Th. protalbinsaures Natrium und 6.5 g $PdCl_2$ (= 4 Th. Pd), in alkalischer Lösung mit Hydrazinhydrat reducirt, lieferten schwarze, spröde, lebhaft glänzende Körner und Blättchen, die sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser bis auf einen minimalen Rest zu einer tief schwarzen Flüssigkeit lösten. Nach einem halben Jahre war die Substanz nur mehr zum Theil in Wasser löslich.

0.491 g Sbst.: 0.373 g Pd, 0.065 g Na_2SO_4.

Gef. Pd 76.13, Na 4.29.

Wie das Hydrosol des Platins (s. o.) zeigen auch die colloïdalen Palladiumlösungen unter dem Einfluss des protalbinsauren Alkalis gegen Säuren, Basen und Neutralsalze grosse Beständigkeit. Für die Versuche wurde eine 0.1-procentige Lösung des Präparates Nr. V verwendet. Eine Probe dieser Lösung wurde 5 Mal mit Salzsäure gefällt und jedesmal wieder in Natronlauge gelöst, ohne dass Gelbildung eintrat. Erst nach viertägigem Stehen hatte sich etwas Palladium abgeschieden, die Lösung war aber immer noch tiefschwarz gefärbt.

1 Volumen der ursprünglichen Lösung, mit 4 Vol. 10-procentiger Kochsalzlösung versetzt, blieb bei Zimmertemperatur und beim Aufkochen unverändert. Als die Lösung mit dem 5-fachen Volumen gesättigter Kochsalzlösung vermischt wurde, trat ebenfalls in der Kälte keine Veränderung ein; erst beim Kochen trübte sich die Flüssigkeit, und es erfolgte die Abscheidung des Palladiumgels in Gestalt schwarzer Flocken.

10-procentige Natriumphosphatlösung (5 Vol.) bewirkte weder in der Kälte, noch beim Aufkochen eine Veränderung der Palladiumlösung (1 Vol.). Nach 4 Tagen hatte sich ein geringer Niederschlag gebildet. 10-procentige Chlorcalciumlösung ruft dagegen schon bei Zimmertemperatur nach Zusatz des 3-fachen Volumens zu 1 Volumen der Palladiumlösung den erwähnten schwarzen Niederschlag hervor. Schliesslich sei bemerkt, dass die vorstehend beschriebenen Präparate beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure einen schweren, schwarzen Niederschlag von unlöslichem, elementarem Palladium absetzen, während die überstehende Lösung farblos wird. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass die Präparate elementares Palladium in colloïdaler Form und nicht etwa ein niederes Oxyd desselben enthalten.

III. Colloïdales Iridium.

Lottermooser[1]) versuchte, das Hydrosol des Iridiums durch Erhitzen sehr verdünnter Iridiumlösung mit Formaldehyd bei Gegenwart geringer Mengen Alkali darzustellen, und erhielt so eine schwarzbraune Flüssigkeit, in der ein Hydrosol enthalten war, das aber schon während des Erhitzens zum grössten Theil in das Gel überging. G. Bredig[2]) erhielt durch elektrische Zerstäubung von Iridiumdraht unter Wasser das Hydrosol, von dem in 100 ccm Wasser 7 mg enthalten waren. Aber selbst in dieser starken Verdünnung trat nach einigen Tagen Coagulation ein.

Wir haben zuerst versucht, in der beim Platin und Palladium angegebenen Weise colloïdale Lösungen von elementarem Iridium mittels Hydrazinhydrat bei Gegenwart von protalbinsaurem Natrium darzustellen, sind aber dabei zu keinem befriedigenden Resultat gekommen. Dagegen gelang es durch Anwendung von Natriumamalgam als Reductionsmittel, sowie auch durch Einleiten gasförmigen Wasserstoffs in die erhitzte Lösung von lysalbinsaurem Natrium, Natronlauge und Iridiumchlorid Präparate von colloïdalem Iridium in beständiger, wasserlöslicher, fester Form zu gewinnen. Diese Methoden sind natürlich nur bei Anwesenheit schützender Colloïde, wie sie in den Salzen der beiden Eiweissspaltungsproducte vorliegen, anwendbar.

Wir haben vorläufig nur 2 Präparate von colloïdalem Iridium unter Anwendung von lysalbinsaurem Natrium mittels Natriumamalgam dargestellt und näher untersucht, werden aber über die nach der zweiten Methode gewonnenen Producte demnächst berichten.

[1]) l. c., S. 34. [2]) l. c., S. 31.

Colloïdales Iridium mit lysalbinsaurem Natrium.

I. 1 g lysalbinsaures Natrium wurde in 30 ccm Wasser gelöst, Natronlauge in geringem Ueberschuss und 0.87 g $IrCl_4$ (= 0.5 g Ir), in wenig Wasser gelöst, zugegeben. In die so erhaltene, grüne Flüssigkeit wurde 2.5-procentiges Natriumamalgam in kleinen Antheilen eingetragen. Die Reaction ging rasch und lebhaft vor sich, wobei sich die Flüssigkeit erst braun, dann tiefschwarz färbte. Nachdem alles Amalgam, das in erheblichem Ueberschusse angewandt wurde, zersetzt war, goss man vom Quecksilber ab, auf dem sich eine geringe Quantität eines feinen, schwarzen Pulvers von elementarem Iridium abgesetzt hatte. Das Quecksilber hinterliess nach dem Auflösen in Salpetersäure keinen unlöslichen Rückstand. Die Bildung von Iridiumamalgam hatte somit nicht stattgefunden, was auch nicht erwartet wurde, da bekanntlich colloïdale Metalle, wie z. B. Silber und Gold, von Quecksilber nicht aufgenommen werden (l. c.). Die colloïdale Flüssigkeit wurde nach Entfernung des Quecksilbers mittels Dialyse gegen Wasser von Natronlauge und Chlornatrium befreit. Obwohl die Diffusate farblos waren, enthielten doch die beiden Ersten gelöstes Iridium. Es war somit ein Theil desselben trotz des im Ueberschusse angewandten Natriumamalgams der Reduction entgangen. Die dialysirte Lösung wurde durch vorsichtiges Einengen auf dem Wasserbade, schliesslich im evacuirten Exsiccator zur Trockne gebracht. Es resultirten so spröde, schwarze, stark glänzende Körnchen und Lamellen, die sich leicht und ohne Rückstand in kaltem, noch rascher in warmem Wasser lösten. Die Lösung erschien im auffallenden Licht schwarz und undurchsichtig, im durchfallenden Licht klar und schwarzbraun.

Für die Analyse wurde das Präparat bei 100° in vacuo getrocknet, verkohlt, der kohlige Rückstand mit Wasser extrahirt und im wässrigen Auszuge das Natrium als Natriumsulfat bestimmt. Der kohlige Rückstand wurde verascht und das Iridium nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als Metall zur Wägung gebracht.

0.6128 g Sbst.: 0.1146 g Ir, 0.0678 g Na_2SO_4.

Gef. Ir 18.70, Na 3.57.

Auch das durch lysalbinsaures Alkali geschützte colloïdale Iridium zeigt grosse Beständigkeit gegen Elektrolyte. Die 0.1-procentige colloïdale Lösung konnte 5 Mal mit Salzsäure gefällt und durch Natronlauge wieder gelöst werden, ohne dass Coagulation eintrat. In dieser reichlich Chlornatrium und freie Natronlauge enthaltenden Flüssigkeit, die sich während des abwechselnden Säure- und Alkali-Zusatzes auch stark erwärmt hatte, war nach 3-tägigem Stehen noch keine Ausscheidung von unlöslichem Iridium zu bemerken. Eine mit

dem 5-fachen Volumen 10-procentiger Kochsalzlösung vermischte Probe blieb in der Kälte und bei kurzem Kochen unverändert. Gesättigte Kochsalzlösung (5 Vol. : 1 Vol. der Ir-Lösung) brachte erst beim Kochen Fällung hervor. 10-procentige Natriumphosphatlösung verhielt sich wie die 10-procentige Chlornatriumlösung. Auch bei Zugabe des 5-fachen Volumens 10 procentiger Chlorcalciumlösung wurde die Iridiumlösung bei Zimmertemperatur nicht beeinflusst, dagegen entstand in der siedenden Flüssigkeit ein schwarzer, flockiger Niederschlag, der alles Iridium in unlöslicher Form enthielt.

II. Um zu einem iridiumreicheren Product zu gelangen, wandten wir lysalbinsaures Salz und Iridium im Verhältniss 1 : 1 an.

0.5 g lysalbinsaures Natrium wurde in 30 ccm Wasser gelöst, 2 ccm einer 25-procentigen Natronlauge und 0.9 g $IrCl_4$, in 25 ccm Wasser gelöst, zugegeben. Die mit Natriumamalgam reducirte Flüssigkeit wurde, nachdem sie vom grössten Theil des gebildeten Kochsalzes und überschüssiger Natronlauge mittels Dialyse befreit worden war, mit Essigsäure gefällt und der schwarze Niederschlag, der aus dem Hydrosol des Iridiums und freier Lysalbinsäure bestand, wieder in wenig Natronlauge gelöst und gegen Wasser dialysirt. Wie bei der Darstellung des Präparats I konnte auch hier im ersten Diffusat etwas Iridium nachgewiesen werden. Ferner fand sich Iridium gelöst im Filtrat von der durch Essigsäure erzeugten Fällung in nicht unbeträchtlicher Menge, ein Beweis dafür, dass die Reduction mit Natriumamalgam abermals keine vollständige war.

Das feste Product besass dieselben Eigenschaften wie Präparat I.

0.2955 g Sbst.: 0.1191 g Ir, 0.0584 g Na_2SO_4.

Gef. Ir 40.30, Na 6.09.

Die Lösungen der vorstehend beschriebenen Präparate von colloïdalem Platin und Palladium zeigen Wasserstoffperoxyd gegenüber starke katalytische Wirkungen, während die des colloïdalen Iridiums bedeutend schwächer sind. Ueber diese Versuche soll demnächst berichtet werden.

21. R. J. Meyer und A. Aufrecht: Die Sulfate des vierwerthigen Cers.

(Eingegangen am 7. Januar 1904.)

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cerdioxyd und Cerihydroxyd ist vielfach Gegenstand experimenteller Untersuchung gewesen, ohne dass bisher der Verlauf und das Resultat dieser Reaction systematisch studirt worden wäre; vielmehr widersprechen sich die Angaben, die sich in der Literatur hierüber finden, in vielen und wesentlichen Punkten. Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, erklärt sich dies zur Genüge aus den Modificationen, die der Gang der gedachten Einwirkung durch Aenderungen in der Säureconcentration erleidet.

Um die von früheren Bearbeitern erhaltenen Resultate kurz zusammenzufassen, so ist festgestellt, dass bei der gemässigten Einwirkung von Schwefelsäure auf Cerdioxyd oder Cerihydroxyd zwei Hauptproducte entstehen, nämlich neutrales Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2.4H_2O$, in undeutlichen, hellgelben, meist concentrisch gruppirten Nädelchen krystallisirend und in Wasser leicht löslich, ferner ein in rothen bis rothbraunen oder orangefarbenen, hexagonalen Prismen auftretendes Reductionsproduct, das durch Wasser leicht zersetzt wird. Dieses Cerocerisulfat verdient ein besonderes historisches Interesse, weil seine Zusammensetzung Gegenstand einer die Werthigkeit der seltenen Erden betreffenden wichtigen Controverse zwischen Rammelsberg und Mendelejeff gewesen ist. Nachdem sich schon früher Hermann[1]), Rammelsberg[2]), Czudnowicz[3]) und Zschiesche[4]) mit diesem Salze beschäftigt hatten, ohne zu einer befriedigenden und einheitlichen Auffassung seiner Constitution zu kommen, zeigte Mendelejeff[5]) — geleitet durch die Principien des periodischen Systems — im Jahre 1873 in einer sehr scharfsinnigen Betrachtung, dass das Atomgewicht des Cers von 92 auf 138 zu erhöhen sei, womit die bis dahin angenommene Zusammensetzung der beiden Oxyde CeO und Ce_3O_4 in Ce_2O_3 und CeO_2 überging. Er wies ferner nach, dass die Zusammensetzung des Cericerosulfates sich unter dieser Voraussetzung durch eine analytisch besser begründete, einfachere und normalere Formel ausdrücken liess, als vorher. Es ergiebt sich nämlich dann mit einiger Annäherung an die analytischen Ergebnisse die Formel:

$$2Ce(SO_4)_2.Ce_2(SO_4)_3 + 24H_2O.$$

[1]) Journ. für prakt. Chem. 30, 184 [1843]; 92, 113 [1864].

[2]) Pogg. Ann. 108, 45 [1859].

[3]) Journ. für prakt. Chem. 80, 16 [1860].

[4]) Journ. für prakt. Chem. 107, 65 [1869].

[5]) Ann. d. Chem. 92, 45 [1873].

Dieser Auffassung trat, bis auf eine kleine Aenderung im Wassergehalte des Salzes (25 H_2O), kurz darauf auch Rammelsberg[1]) bei, nachdem die Dreiwerthigkeit der Ceriterden durch Hillebrand's Untersuchung[2]) der specifischen Wärmen der auf elektrolytischem Wege gewonnenen Metalle hinreichend experimentell gestützt erschien. Allerdings hielt Mendelejeff die aufgestellte Formel nicht für definitiv bewiesen; er sagt nämlich: .... »doch lässt sich kein strenger Vergleich der gefundenen und berechneten Werthe anstellen, da in dem analysirten Salze überschüssige freie Schwefelsäure anzunehmen ist und dasselbe überhaupt noch eines weiteren Studiums bedarf.« Die naheliegende Folgerung, dass man es hier nicht mit einem neutralen, sondern mit einem sauren Salze zu thun habe, wurde jedoch nicht gezogen, vielmehr nahm Rammelsberg an, das Salz sei von anhängender Säure nicht zu befreien. Denselben Standpunkt vertritt Brauner[3]) im Jahre 1895. Er acceptirt die Formel von Mendelejeff, nachdem es ihm gelungen ist, das fragliche Cericerosulfat aus seinen Componenten synthetisch darzustellen; allerdings fehlen in dieser vorläufigen Mittheilung die analytischen Belege. Schliesslich haben sich Muthmann und Stützel[4]) mit der Zusammensetzung des rothen Salzes beschäftigt. Sie schliessen sich ebenfalls der Formel von Mendelejeff an, finden aber nur 20 Mol. Krystallwasser.

Nach den bisherigen Untersuchungen entstehen also als Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Cerdioxyd die beiden Salze:

$$Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$$

und $$2Ce(SO_4)_2.Ce_2(SO_4)_3 + 20 \text{ bis } 25 H_2O = Ce_4(SO_4)_7.$$

Im Folgenden geben wir den Gang und die Resultate unserer Untersuchung wieder.

Analyse der Cerisulfate. Bei der Analyse der Cerisulfate sind einige Fehlerquellen zu berücksichtigen, die das Resultat erheblich beeinflussen können und daher kurz discutirt werden mögen. Was zunächst die Cerbestimmung betrifft, so kann dieselbe in den ein-

---

[1]) Diese Berichte 6, 84 [1873]; 9, 1580 [1876].

[2]) Pogg. Ann. 158, 71 [1876]. [3]) Chem. News 71, 283 [1895].

[4]) Diese Berichte 33, 1763 [1900]. — Wir müssen an dieser Stelle darauf aufmerksam machen, dass die Formeln, die die älteren Bearbeiter des Cericerosulfates für dieses Salz aufgestellt haben, bei Muthmann und Stützel irrthümlich wiedergegeben werden; indem nämlich dort einfach für $Ce^{II}SO_4$ (Ce = 92) in den Originalarbeiten von Rammelsberg, Hermann und Zschiesche $Ce^{IV}(SO_4)_2$ gesetzt wird, erhält man ein vollkommen falsches Bild von den analytischen Ergebnissen dieser Autoren. Es wird am Schlusse dieser Arbeit gezeigt werden, wie sich die älteren Angaben unter Zugrundelegung von Ce = 140 und O = 16 darstellen.

fachen Cerisulfaten stets mit Genauigkeit durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz — Ueberführung in Cerdioxyd — ausgeführt werden. In den Doppelsalzen mit nichtflüchtigen Basen muss die Abscheidung des Cers als Oxalat bewirkt werden. Zu diesem Zweck reducirt man das Salz am besten durch Uebergiessen mit wenig concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Erhitzen und setzt zu der schwach sauren, stark verdünnten Lösung bei 60—70° Oxalsäure in starkem Ueberschusse hinzu. Diese Arbeitsweise liefert bessere Resultate als die Fällung mittels Ammoniumoxalat oder mittels Oxalsäure und Ammoniak, da das Ceroxalat im Ammoniumoxalat eine, wenn auch schwache, so doch deutliche Löslichkeit zeigt. Ganz besonders muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass die der Fällung vorhergehende Reduction **nicht** mit Wasserstoffsuperoxyd bewirkt werden soll, weil bei Gegenwart desselben die Oxalate der seltenen Erden nicht unerheblich löslich sind und eine vollständige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in saurer Lösung durch Kochen bekanntlich nur schwer zu erreichen ist.

Von Bedeutung sind besonders die bei der Schwefelsäurebestimmung zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln — Marignac[1]) hat bereits bei Gelegenheit der Bestimmung des Aequivalentes des Cers durch Analyse des Cerosulfates gezeigt, dass bei der Ausfällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid geringe Mengen Cer mit niederfallen und dass andererseits Baryumsulfat bei Gegenwart von Cer eine etwas gesteigerte Löslichkeit zeigt. Diese beiden Fehlerquellen können sich, da sie im entgegengesetzten Sinne wirken, vollständig compensiren. Auch Schützenberger[2]) machte ähnliche Beobachtungen. Es liegt nun nahe, sich von dem Einflusse des Cers dadurch unabhängig zu machen, dass man es vor der Schwefelsäurefällung entfernt. Es zeigte sich nun aber, dass aus einer Lösung, die neben Schwefelsäure freie Oxalsäure enthält, stets ein durch Baryumoxalat verunreinigtes Baryumsulfat ausfällt, welches durch nachträgliches Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure nur schwer völlig zu reinigen ist. Wir beobachteten wiederholt, dass das gefällte Baryumsulfat mit glänzenden Kryställchen des Oxalats vermengt war. Man könnte dies dadurch vermeiden, dass man zur Abscheidung des Cers einen sehr geringen Ueberschuss von Oxalsäure verwendet; es ist dies aber aus dem Grunde unthunlich, weil man die Dosirung des Fällungsmittels nicht in allen Fällen derart in der Hand hat, dass diese Arbeitsweise eine absolute Sicherheit gewähren könnte. Wir haben uns nun aber davon überzeugt, dass der Fehler, den die Schwefelsäurebestimmung

[1]) Arch. de Genève 8, 265 [1848]; Marignac, Oeuvres complètes 1, 215.
[2]) Compt. rend. 120, 663 [1895].

bei Gegenwart des Cers erleidet, falls man in stark verdünnter und stark saurer Lösung arbeitet, thatsächlich so unbedeutend ist, dass er praktisch keine Rolle spielt, wenn er auch bei Atomgewichtsbestimmungen selbstverständlich nicht ausser Acht gelassen werden darf. Folgende Versuche dienen zur Beurtheilung dieser Frage:

Es wurde aus krystallisirtem, reinem Cerosulfat, $Ce_2(SO_4)_3 + 8 H_2O$, durch Erhitzen im Diphenylaminbade, unter Durchleiten von trockner und kohlensäurefreier Luft wasserfreies Cerosulfat dargestellt. Hiervon wurde eine wässrige Lösung bereitet, deren Gehalt durch Eindampfen eines aliquoten Theiles und Verglühen des Rückstandes zu CeO_2 festgestellt wurde. 100 ccm dieser Lösung enthielten 3.0148 g $Ce_2(SO_4)_3$. Nunmehr wurde in je 25 ccm der mit Salzsäure stark angesäuerten Lösung die Schwefelsäure bestimmt, und zwar ein Mal, ohne das Cer vorher zu entfernen, ein anderes Mal nach Abscheidung desselben mit etwas mehr als der berechneten Menge Oxalsäure.

	SO_4 angewandt	Volumen der Flüssigkeit	erhalten: a) bei Gegenwart von Cer	erhalten: b) bei Abwesenheit von Cer
I	0.3821 g	250 ccm	0.3817 g	—
II	0.3821 »	500 »	0.3823 »	0.3832 g
III	0.3821 »	500 »	0.3819 »	0.3831 »
IV	0.3821 »	1000 »	0.3806 »	—

Diese Bestimmungen zeigen, dass man hinreichend genaue Resultate erhält, wenn man die Schwefelsäure, ohne das Cer vorher zu entfernen, aus einem Volumen von 500 ccm aus stark saurer Lösung in der üblichen Weise fällt. Der Niederschlag ist danach sorgfältig mit Salzsäure auszuwaschen.

Besondere Aufmerksamkeit war schliesslich noch der Trocknung der zu analysirenden Salze zuzuwenden. Da dieselben im Exsiccator einen Theil ihres Wassers verlieren, müssen sie lufttrocken zur Analyse gebracht werden. Um die anhaftende und eingeschlossene Schwefelsäure zu entfernen, wurden die der Mutterlauge entnommenen Krystalle zuerst auf Thon und mit hartem Filtrirpapier getrocknet und dann fein gepulvert, worauf man das Pulver wiederum sorgfältig zwischen Filtrirpapier presste, bis es völlig trocken erschien, dem Papier nicht mehr anhaftete und es nicht mehr färbte[1]). In anderen

[1]) Man darf die Substanz nicht allzu lange mit dem Papier in Berührung lassen, da dasselbe auf die Dauer reducirend auf Cerisalze wirkt; doch ist das glatte, gehärtete Papier von Schleicher & Schüll in dieser Beziehung ziemlich ungefährlich.

Fällen wurden andere Trocknungsmethoden angewandt, die im speciellen Theile Erwähnung finden.

I. Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf geglühtes Cerdioxyd.

Wasserfreies Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2$.

Uebergiesst man reines, geglühtes und trocknes Cerdioxyd in einem Kölbchen mit einem grossen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure, so findet in der Kälte kaum eine Einwirkung statt. Beim Erhitzen geht dagegen das Oxyd, ohne gelöst zu werden, in Sulfat über. Eine Gasentwickelung ist dabei nicht zu beobachten, auch wenn man die Schwefelsäure stundenlang im Sieden hält. Das Salz ist in der Hitze rothbraun gefärbt, wird aber beim Erkalten in der Säure rein gelb. Die überschüssige Säure wurde möglichst abgegossen und durch mehrfaches Decantiren mit Eisessig die Hauptmenge derselben entfernt. Man kann dann die krystallinische Salzmasse auf einem gehärteten Filter mit Platinconus absaugen und mit Eisessig auswaschen, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaction mehr zeigt. Zur Entfernung der anhaftenden Essigsäure wird das Salz im Vacuumexsiccator über Natronkalk und Aetzkali getrocknet.

$Ce(SO_4)_2$.	Ber.	Ce 42.17,	SO_4	57.83.
	Gef.	» 42.26, 42.29,	»	58.30, 57.67.

Der Gehalt an activem Sauerstoff wurde durch Destillation des Salzes mit rauchender Salzsäure und Titration des in der Vorlage aus Jodkalium frei gemachten Jods bestimmt. (126.8 g Jod = 8 g Sauerstoff = 140 g Cer^{IV}.)

$Ce(SO_4)_2$.	Ber.	O 2.41,	Ce	42.17.
	Gef.	» 2.407, 2.364,	»	42.12, 41.99.

Es liegt also hier das bisher noch unbekannte, wasserfreie Cerisulfat vor. Dasselbe ist ein tiefgelbes, krystallinisches Pulver. Uebergiesst man es mit Wasser, so löst es sich zuerst ausserordentlich langsam, schneller beim Erwärmen; ist der Lösungsvorgang aber einmal im Gange, so kann man fast unbegrenzte Mengen auflösen[1]).

[1]) Beim Lösen des Cerisulfats in Wasser bleibt fast stets ein geringer Rückstand von unangegriffenem Oxyd zurück. Hat man unreines Cerdioxyd angewandt, so ist die Menge dieses Rückstandes beträchtlicher, und er ist durch nachträgliche Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure nicht mehr in Sulfat überführbar, während er sich — bis auf seine röthliche Färbung — im Uebrigen wie Cerdioxyd verhält. Ueber die Natur dieser Verunreinigung, die, ihren Eigenschaften nach, an das »Metacer« von Brauner erinnert, können wir nichts aussagen.

Es macht den Eindruck, als ginge der Lösung eine Hydratation oder eine Depolymerisation des festen Salzes vorauf. Die Farbe der Lösung ist nicht rein gelb, sondern etwas braunstichig; beim Eindunsten scheidet sie ein basisches Cerisulfat in fast weissen Krusten ab, beim Kochen oder starkem Verdünnen scheidet sich ebenfalls ein basisches Salz ab; niemals aber erhält man durch Verdunsten einer solchen »neutralen« Lösung das bekannte, krystallisirte, gelbe Tetrahydrat, $Ce(SO_4)_2 + 4 H_2O$. Die Unlöslichkeit des wasserfreien Cerisulfats in concentrirter Schwefelsäure, die Trägheit, mit der es sich in Wasser löst, die Neigung solcher Lösungen zu starker Uebersättigung und zur hydrolytischen Spaltung erinnern lebhaft an das analoge Verhalten des wasserfreien Ferrisulfats, nur dass die Tendenz zur Hydrolyse in Folge der schwächeren Basicität des vierwerthigen Cers noch ausgeprägter ist. Setzt man zur wässrigen Lösung Schwefelsäure zu, so wird sie rein gelb, beim Erhitzen intensiv roth. Diese saure Lösung zeigt alle Eigenschaften, die man auch an sauren Cerinitratlösungen beobachtet; wir verweisen diesbezüglich auf eine frühere Mittheilung von R. J. Meyer und R. Jacoby[1]). Lässt man die saure Lösung des Cerisulfats verdunsten, so scheidet sich das Tetrahydrat in Form undeutlicher, hellgelber, concentrisch gruppirter Nädelchen aus. Besser ausgebildete Krystalle liessen sich nicht erhalten, da das Salz in hohem Maasse zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, die gewöhnlich nach langem Stehen plötzlich erstarren.

Als wichtigstes Ergebniss ist hervorzuheben, dass bei der Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure auf Cerdioxyd ausschliesslich Cerisulfat gebildet wird, eine Reduction also nicht eintritt.

II. Ceri-Cero-Sulfate.

Eine partielle Reduction des vierwerthigen Cers findet stets dann statt, wenn entweder bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf das Oxyd das primär gebildete, feste Cerisulfat überhitzt wird, oder wenn Wasser bei der Einwirkung zugegen ist. In Folge dessen enthält das Reactionsproduct oder seine Lösung neben Cerisulfat auch Cerosulfat, wenn man zu einem Ueberschusse von Cerdioxyd allmählich unter Erhitzen Schwefelsäure zusetzt oder den Ueberschuss der Säure möglichst abraucht oder auch, wenn man das Oxyd mit Wasser zu einem Brei anreibt, oder schliesslich, wenn man trocknes oder feuchtes Cerihydroxyd verwendet. In den beiden letzteren Fällen,

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 27, 365 [1901].

d. h., wenn wenig Wasser zugegen ist, wird die Reduction schon äusserlich durch eine lebhafte Entwickelung von ozonisirtem Sauerstoff kenntlich. Hierbei geht ein Theil der gebildeten Sulfate mit orangerother Farbe in Lösung. Verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), welche auf Cerdioxyd nicht einwirkt[1]), löst trocknes oder feuchtes Cerihydroxyd, Ersteres beim Erwärmen, leicht auf. Auch solche von vorn herein verdünnten Lösungen enthalten partiell reducirte Producte. Diese Thatsachen sind bisher niemals klar ausgesprochen worden.

Ceri-Cero-Hydrosulfat, $HCe^{III}.Ce^{IV}(SO_4)_4.13H_2O$.

Versetzt man mit Wasser angerührtes Cerdioxyd oder Cerihydroxyd in einer Platinschale allmählich unter schwachem Erhitzen und stetigem Rühren mit kleinen Mengen concentrirter Schwefelsäure, bis bei erneutem Zusatz keine Wärmeentbindung mehr stattfindet und die tief gelb gefärbte Masse nicht mehr fest wird, sondern breiig bleibt, so löst sich dieselbe in siedendem Wasser oder in verdünnter Schwefelsäure zu einer dunkelrothen Lösung, die, wenn sie concentrirt genug ist, nach dem Erkalten oder nach einigem Eindampfen vor dem, das Hauptproduct der Reaction bildenden Cerisulfat lange, goldgelbe, scharf zugespitzte Nadeln[2]) von ausserordentlich schönem Glanze abscheidet, die häufig sammetartig den Boden der Schale bedecken. Dieses Product scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Die Ausbeute an demselben ist stets eine geringe; ihr Betrag schwankt mit der Dauer und Intensität der Einwirkung der Säure auf das Oxyd resp. Hydroxyd, sowie auch mit der mehr oder weniger langen Erhitzungsdauer der Lösung. Das Salz wurde scharf abgesaugt und nach dem Pulvern mit besonderer Sorgfalt auf Thon und zwischen Papier getrocknet.

	Ber. für $HCe_2(SO_4)_4.13H_2O$	Ber. für $Ce_4(SO_4)_7.24H_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
Ce	31.15	33.65	30.37	30.43
SO_4	42.71	40.38	43.56	43.68
H_2O	26.14	25.97	26.07[3])	25.89[3]).

Durch Destillation mit rauchender Salzsäure gefunden:

O = 0.84 pCt. entsprechend 14.66 pCt. Ce^{IV}.

Atomverhältniss: $Ce:Ce^{IV}:SO_4:H_2O = 0.22:0.10:0.45:1.44$
$= 1:0.5:2:6.5$.

[1]) Auch eine Schwefelsäure 1 : 1 (Vol.) lässt CeO_2 fast völlig unverändert.

[2]) Die Krystalle bohren sich beim Anfassen wie feine Nadeln in die Haut ein.

[3]) Aus der Differenz.

Nimmt man nach diesen Analysen die Hälfte des Gesammtcers als vierwerthig an, so ergiebt sich hieraus die Formel:

$2\,Ce(SO_4)_2 . Ce_2(SO_4)_3 . H_2SO_4 + 26\,H_2O$ oder $HCe_2(SO_4)_4 + 13\,H_2O$.

Die gefundenen und die berechneten Werthe stimmen nun allerdings nur mässig gut überein; immerhin lässt sich aber doch mit Sicherheit erkennen, dass man es hier nicht mit einem neutralen, sondern mit einem sauren Salze zu thun hat. Denn wenn auch die Analysen darauf hinzuweisen scheinen, dass dieser aus stark schwefelsaurer Lösung auskrystallisirten Substanz noch ein geringer, nicht entfernbarer Ueberschuss an freier Säure anhaftet, so zeigen sie doch unzweideutig, dass das Verhältniss $Ce : SO_4 = 1 : 2$ und nicht $= 4 : 7$ ist, wie die Formel eines neutralen Cericerosulfats verlangen würde. Zum Vergleich sind oben auch die Werthe der Mendelejeff'schen Formel: $2\,Ce(SO_4)_2 . Ce_2(SO_4)_3 . 24\,H_2O$ angegeben. Die Constitution dieses Salzes ist offenbar eine sehr einfache. Es leitet sich von einer normalen Cerischwefelsäure, $H_4Ce^{IV}(SO_4)_4 = Ce^{IV}(SO_4)_2 . 2\,H_2SO_4$, ab durch Ersatz von 3 Wasserstoffatomen durch 1 Atom dreiwerthiges Cer im Sinne der Formel

$$HCe^{III} . Ce^{IV}(SO_4)_4,$$

es ist also als saures Cerosalz einer Cerischwefelsäure aufzufassen.

Das Cerocerihydrosulfat ist in sehr wenig Wasser klar zu einer dunkelrothen Flüssigkeit löslich und bildet ausserordentlich stark übersättigte Lösungen; kleine Mengen zersetzen sich mit Wasser sofort unter Abscheidung eines basischen, schleimigen Niederschlages, der das Cer ebenfalls in beiden Oxydationsstufen enthält. In Schwefelsäure ist das Salz um so schwerer löslich, je concentrirter dieselbe ist. Krystallisirt man es aus verdünnter Schwefelsäure um, so erhält man je nach dem Säuregrade der Lösung und ihrer Anfangsconcentration Krystalle von verschiedenem Habitus. Aus sehr concentrirten Lösungen krystallisiren, auch wenn sie nur schwach sauer sind, gelbe, glänzende, sechsseitige Säulen, meist mit beiderseits auf die Endflächen aufgesetzten Pyramiden (I), während verdünntere, schwach saure Lösungen nach längerer Zeit sehr charakteristische, tiefrothe Krystallaggregate abscheiden, die in Form und Farbe annähernd einer etwas abgeflachten Himbeere gleichen (II). Es sind halbkugelförmige Gebilde, die aus concentrisch gruppirten, orangefarbenen Nadeln oder Prismen bestehen, die sich vom Centrum nach der Kugeloberfläche hin verdicken und dort tief roth gefärbt erscheinen. Isolirte Krystalle sind rein gelb, und ebenso das Pulver der Substanz.

Die Krystalle I (aus stark saurer oder stark concentrirter Lösung erhalten) sind ihrer Zusammensetzung nach identisch mit dem nicht umkrystallisirten Salze:

A. $HCe_2(SO_4)_4 . 18H_2O$. Ber. Ce 31.15, SO_4 42.71, H_2O 26.14.
Gef. » 30.63, » 43.08, » 26.29.

O 0.85, entspr. 14.87 pCt. Ce^{IV}.

Diese Analyse bestätigt demnach die angenommene Zusammensetzung eines sauren Salzes auf das beste.

Etwas andere Resultate ergaben dagegen die zahlreichen Analysen der Krystalle II (rothe Krystalle aus verdünnter und schwach saurer Lösung).

B.				
	Ce	32.49,	31.94,	31.49, 31.58.
	SO_4	—	—	42.19, 43.40.
	H_2O	—	—	26.32, 25.02.
	Ce^{IV}	13.45,	13.76.	

Es fällt sofort auf, dass die Werthe bei den Proben verschiedener Darstellungen schwanken, dass aber durchweg der Gesammtcergehalt höher, der Gehalt an vierwerthigem Cer niedriger ist als bei den Krystallen I. Zur Aufklärung dieser Verhältnisse wurde zunächst, um von vornherein eine möglichst säurefreie Lösung zu erhalten, Cerdioxyd mit einem geringen Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure behandelt, der Ueberschuss der Säure möglichst verdampft und das gebildete Sulfat aus schwach angesäuertem Wasser zweimal umkrystallisirt.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Krystallisation dieser Lösungen, falls man sie auf dem Wasserbade concentrirt, nicht in der Wärme beginnen darf, weil sonst eine theilweise Spaltung des Salzes unter Abscheidung von Cerosulfat erfolgt. Eine Anreicherung der Krystalle an dreiwerthigem Cer findet aber, obwohl sie vollkommen homogen sind, beim Umkrystallisiren aus sehr schwach saurer Lösung — auch bei gewöhnlicher Temperatur — stets statt, wie folgende Analysen der erhaltenen himbeerartigen, rothen Krystalle zeigen. b ist aus a durch nochmaliges Umkrystallisiren aus reinem Wasser erhalten[1]).

	Ber. für $Ce_4(SO_4)_7 . 24H_2O$.	Gefunden a.	b.
Ce	33.65	32.80, 32.92	33.45
SO_4	40.38	42.68	41.24
H_2O	25.97	24.52	25.31
Ce^{IV}	16.83	13.25	13.52

Wie man sieht, nähern sich die Werthe von b, die sich auf die aus reinem Wasser umkrystallisirte Substanz beziehen, sehr stark der von Mendelejeff für das rothe Salz aufgestellten Formel, d. h. der Zu-

[1]) Die stark übersättigte, dunkelrothe, wässrige Lösung schied nach langem Stehen über Schwefelsäure rothe Krystalle ab, die im Gegensatz zu den aus angesäuerter Lösung erhaltenen starke Neigung zur Verwitterung zeigten.

sammensetzung eines neutralen Cericerosulfates; jedoch zeigt der um 3 pCt. zu niedrige Gehalt an vierwertbigem Cer, dass das Ansteigen des Cer- und das Fallen des SO_4-Gehaltes, gegenüber den aus saurerer Lösung gewonnenen Producten, auf Rechnung einer weitergehenden Reduction zu setzen ist.

1. Synthetische Darstellung des Ceri-Cero-Sulfates.

Die Gewinnung des Cericerosulfates aus Cerdioxyd resp. Cerihydroxyd und Schwefelsäure, so wie sie oben beschrieben wurde, hängt in ihrem Erfolge von mancherlei Zufälligkeiten ab, unter denen die Temperatur, die Erhitzungsdauer und die angewandte Säuremenge eine Hauptrolle spielen. Aus diesem Grunde wechseln auch die an sich schlechten Ausbeuten von Versuch zu Versuch. Es lag daher nahe, sich von diesen Zufälligkeiten unabhängig zu machen, indem man das Salz auf synthetischem Wege herzustellen suchte, so zwar, dass man gewogene Mengen Ceri- und Cero-Sulfat gemeinsam löste, oder dass man eine Cerisulfatlösung von bekanntem Gehalte mit der titrirten Lösung eines geeigneten Reductionsmittels versetzte. Bei solcher Arbeitsweise hat man die Herstellung des gewünschten Oxydationsgrades vollkommen in der Hand, kann die Acidität der Lösung beliebig variiren und wird vor allen Dingen Producte von grösserer Reinheit erzielen.

Da Cericerosulfat ein saures Salz ist und, wie erwähnt, schon durch sehr geringe Wassermengen zersetzt wird, so war von vornherein ausgeschlossen, dass es sich in rein wässriger Lösung aus Ceri- und Cero-Sulfat bilden würde. Giebt man zu einer neutralen wässrigen Lösung von 2 Mol.-Gew. Cerisulfat eine Lösung von 1 Mol.-Gew. wasserfreiem Cerosulfat in Eiswasser zu, so bildet sich sofort ein schleimiger, hellgelber Niederschlag, der identisch sein dürfte mit dem Zersetzungsproduct, das bei der Einwirkung von Wasser auf Cericerosulfat entsteht. Bei Zusatz von viel Schwefelsäure erhält man dann in der Wärme die bekannte dunkelrothe Lösung, die in der Kälte orangegelbe bis braunrothe[1]) Prismen auskrystallisiren liess (Analyse I). Beim Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) erhielt man nach Abdunsten der Lösung über Schwefelsäure ausschliesslich die oben erwähnten himbeerartigen Krystallaggregate (Analyse II).

	I.	II.
Ce	31.89	32.74
SO_4	42.58	42.44
H_2O	25.53	24.82
Ce^{IV}	13.56	13.68

[1]) Die dickeren Krystalle, die sich langsamer ausgebildet haben, erscheinen stets roth; es ist das derselbe optische Effect, der bereits bei Beschreibung der »himbeerartigen« Krystallaggregate erwähnt wurde.

Auch hier zeigt sich deutlich die relative Abnahme des SO_4-Gehaltes bei der umkrystallisirten, aus schwach saurer Lösung erhaltenen Substanz II, bei gleichzeitiger relativer Abnahme des Oxydationsgrades.

2. Partielle Reduction des Cerisulfates mit Wasserstoffsuperoxyd oder schwefliger Säure.

Setzt man zu einer frisch bereiteten, schwach sauren Lösung von Cerisulfat verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung, so entwickelt sich lebhaft Sauerstoff, und schon nach Zusatz weniger Tropfen des Reductionsmittels beginnt ein basischer Niederschlag auszufallen, der sich bei weiterem Zusatz stetig vermehrt und nur durch Erhitzen mit viel Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht werden kann. Keinesfalls gelingt es, das für die angewandte Menge Cerisulfat berechnete Volumen des Reductionsmittels zuzufügen, wenn man nicht in sehr stark saurer Lösung arbeitet. Ausserdem entzieht sich, wie es scheint, der Betrag an Wasserstoffsuperoxyd, den man zusetzen muss, um die Hälfte des in Lösung befindlichen Cers zu reduciren, überhaupt der Berechnung aus dem Grunde, weil die Reduction in Folge einer katalytischen Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds offenbar weiter geht als die einfache Reductionsgleichung:

$$2\,CeO_2 + H_2O_2 = Ce_2O_3 + H_2O + O_2,$$

voraussehen lässt. Die Methode eignet sich daher wenig für die Darstellung des Cericerosulfats. Versuche, die auf diese Weise durchgeführt wurden, ergaben, wie nach den früheren Erfahrungen zu erwarten war, je nach Säuregehalt und Concentration der Lösungen, gelbe Nadeln oder rothe Krystalle, deren Analysen erkennen liessen, dass es schwierig ist, nach dieser Methode reine Producte zu erhalten, wenn sie auch dem Sinne nach die Ergebnisse der vorhergehenden Versuche bestätigten.

Ausgezeichnete Resultate ergiebt dagegen die Anwendung von schwefliger Säure als Reductionsmittel. 10 g wasserfreies Cerisulfat wurden in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst. Hierzu wurde so viel einer titrirten, sehr verdünnten Lösung von schwefliger Säure gesetzt, dass die Hälfte des angewandten Cers reducirt wurde[1]). Aus der etwas eingedampften Lösung scheiden sich über Schwefelsäure allmählich in sehr guter Ausbeute goldglänzende, zugespitzte, sechsseitige Krystalle ab, die um so röther in der Färbung erscheinen, je

[1]) 1 ccm der schwefligen Säure enthielt 0.00794 g SO_2. Um 5 g $Ce(SO_4)_2$ (die Hälfte der angewandten Menge) zu reduciren, wurden 60 ccm der verdünnten Säure zugesetzt.

grösser ihr Durchmesser ist Sie zeigen die Zusammensetzung des oben beschriebenen Ceroceribydrosulfats[1]).

$HCe_2(SO_4)_4.13H_2O$. Ber. Ce 31.15, SO_4 42.71, H_2O 26.14, Ce^{IV} 15.57.
Gef. » 30.63, » 43.22, » 26.15, » 14.82.

Zusammenfassung.

1. Bei der Einwirkung von überschüssiger concentrirter Schwefelsäure auf geglühtes Cerdioxyd bildet sich ausschliesslich wasserfreies Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2$.

2. Bei Gegenwart von Wasser — Einwirkung von Schwefelsäure auf feuchtes Cerdioxyd oder auf Cerihydroxyd — scheiden die Lösungen des Reactionsproductes zuerst ein saures Cero-Ceri-Sulfat in goldglänzenden Nadeln oder auch in sechsseitigen Säulen ab, dem wahrscheinlich die Zusammensetzung $2Ce(SO_4)_2.Ce_2(SO_4)_3.H_2SO_4.26H_2O$ zukommt und das als Cerosalz einer Cerischwefelsäure $H_4Ce(SO_4)_4$ zu betrachten ist, also als $HCe^{III}Ce^{IV}(SO_4)_4.26H_2O$. In besserer Ausbeute erhält man dieses Salz durch partielle Reduction einer sauren Lösung von Cerisulfat mit berechneten Mengen schwefliger Säure. Es kann aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) unverändert umkrystallisirt werden.

3. Aus verdünnten, sehr schwach sauren Lösungen scheiden sich beim langsamen Krystallisiren gewöhnlich dunkelorangerothe, nicht zugespitzte Säulen oder halbkugelförmige, rothe Krystallaggregate aus, die sich in ihrer Zusammensetzung von den unter 2. erwähnten Nadeln durch einen relativ etwas geringeren Gehalt an Schwefelsäure unterscheiden; krystallisirt man diese rothen Krystalle aus möglichst schwach saurer Lösung mehrfach um, so sinkt der Gehalt an Schwefelsäure weiter. Mit jedem Umkrystallisiren findet aber gleichzeitig eine Anreicherung an dreiwerthigem Cer statt, wie die Bestimmungen des activen Sauerstoffs ergeben. Mit anderen Worten: das Ceroceribydrosulfat zersetzt sich um so leichter unter fortschreitender Reduction, je geringer die Säureconcentration der Lösung ist. Ein neutrales Cerocerisulfat, wie es Mendelejeff, Rammelsberg und auch Muthmann und Stützel als existenzfähig annehmen, haben wir nicht erhalten können. Zwar kommt man durch Umkrystallisiren aus

[1]) In seiner Dissertation: »Ueber die Sulfate und Doppelsulfate des vierwerthigen Ceriums«, Berlin 1904, giebt G. Plaut an (S. 57—61), er habe durch partielle Reduction von Cerisulfat mit Wasserstoffsuperoxyd das neutrale Cerocerisulfat $2Ce(SO_4)_2.Ce_2(SO_4)_3.40H_2O$ und durch Reduction mit schwefliger Säure das weiter reducirte Salz $Ce(SO_4)_2.Ce_2(SO_4)_3.20H_2O$ erhalten; ich kann diese Angaben aus eigener Erfahrung nicht bestätigen.
R. J. Meyer.

Wasser zu Producten, in denen der Formel $2Ce(SO_4)_2 . Ce_2(SO_4)_3 . xH_2O$ entsprechend $Ce:SO_4 = 4:7$ ist, doch enthalten diese einen geringeren Betrag an activem Sauerstoff als diese Formel verlangt[1]).

Am Schlusse wird es sich empfehlen, auf Grund der vorstehend mitgetheilten Ergebnisse ganz kurz eine Interpretation der Resultate zu versuchen, welche die früheren Bearbeiter dieses Gebietes erhalten haben. In dieser Beziehung ist vor allen Dingen hervorzuheben, dass die von Rammelsberg, Zschiesche und Czudnowicz veröffentlichten analytischen Zahlen, die sich durchweg auf das »rothe« Cerocerisulfat beziehen, mit den von uns erhaltenen durchaus harmoniren und ganz unzweideutig beweisen, dass diese Autoren ebenfalls kein neutrales, sondern ein saures Reductionsproduct in Händen gehabt haben. Zum Vergleich seien die Mittelwerthe aus den analytischen Daten hier angeführt:

	Rammelsberg:	Czudnowicz:	Zschiesche:	Meyer u. Aufrecht:
Ce	32.09	32.61	32.56	32.0 pCt.
SO_4	43.64	43.90	44.24	42.5 »

Rammelsberg speciell hat der Erforschung dieses Salzes eine sehr mühevolle und eingehende Arbeit gewidmet. Das grosse analytische Material, das er publicirt hat, lässt klar erkennen, dass seine analytischen Werthe in denselben Grenzen schwanken wie die unserigen. Den Grund für diese Schwankungen (Ce 30—33 pCt.) sieht er sowohl wie Mendelejeff — Letzterer allerdings unter Vorbehalt[2]) — in der grossen Hartnäckigkeit, mit der das, wie sie annehmen, neutrale Salz freie Säure aus der Mutterlauge zurückhält. Wir glauben dagegen bewiesen zu haben, dass die Ursache nicht in der anhängenden Säure zu suchen ist, sondern in dem Umstande, dass das saure Salz nur in Lösungen von einer gewissen Acidität beständig ist. Auch die Analysen von Hermann[3]), Jolin[4]) und Erk[5]) widersprechen nicht unserer Auffassung, doch liegt bei diesen Autoren nur je eine Analyse vor. Was schliesslich die von Muthmann und Stützel mitgetheilten beiden Analysen betrifft, so lassen sie sich mit unseren Resultaten allerdings nicht vereinbaren. Muthmann und

---

[1]) Wir haben es absichtlich vermieden, für diese Producte, in denen sich $Ce^{IV} : Ce^{III}$ stets annähernd wie 3 : 4 verhält, eine Formel aufzustellen, weil es sehr fraglich ist, ob sie als einheitliche Verbindungen zu betrachten sind.

[2]) s. in der Einleitung.

[3]) Hermann, der 46 pCt. SO_4 fand, hat wohl ein mit überschüssiger Schwefelsäure verunreinigtes Präparat in Händen gehabt.

[4]) Bih. Sv. Vet. Akad. Handl. 2, No. 14; im Auszuge Bull. soc. chim. [2] 21, 533 [1874].

[5]) Jenaer Zeitschr. 6 315.

Stützel finden für das rothe Salz, erhalten aus dem mehrfach umkrystallisirten Einwirkungsproduct von concentrirter Schwefelsäure auf Cerihydroxyd, die Werthe Ce = 34.2 (Mittel zweier Bestimmungen), SO_4 = 42.54, Ce^{IV} = 17.15 pCt. (Mittel zweier Bestimmungen). Diese Werthe entsprechen einem neutralen Cerocerisulfat der Formel $2Ce(SO_4)_2.Ce_2(SO_4)_3.20H_2O$ (Ce 35.17; SO_4 42.21; Ce^{IV} 17.58). Der Gehalt an vierwerthigem Cer beträgt also hier — im Gegensatz zu unseren Erfahrungen, die wir mit umkrystallisirten Producten machten — genau die Hälfte des Gesammtcergehaltes. Vielleicht ist dieser Widerspruch dadurch zu erklären, dass Muthmann und Stützel ihr Salz bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von neutralem Cerisulfat umkrystallisirten, also aus einer Lösung, die in Bezug auf SO_4-Ionen sehr concentrirt war. Es wäre a priori sehr wohl denkbar, dass unter diesen Umständen thatsächlich ein neutrales Salz von normalem Oxydationsgrade existenzfähig ist. Wir werden diese Frage noch experimentell prüfen.

Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium. Berlin N.

22. Jan v. Zawidzki: Ueber den amphoteren Charakter der Kakodylsäure.

(Eingegangen am 28. December 1903.)

In meiner diesbezüglichen Mittheilung über die Kakodylsäure[1]) habe ich bei der Berechnung der Dissociationsconstante dieser Verbindung als Base, aus dem Betrage der Hydrolyse ihrer Salze bei 0°, folgenden Rechenfehler begangen, worauf mich in liebenswürdiger Weise Hr. Prof. G. Bredig aus Heidelberg aufmerksam machte. Die Berechnung[2]) lautete:

$$K_{OH} = 32.0 \,.\, 1.2 \,.\, 10^{-14} = 3.84 \,.\, 10^{-13}.$$

Wie man sieht, wurde die Constante der Hydrolyse (32.0) mit der Dissociationsconstante des Wassers bei 25° ($k_w = 1.2 \,.\, 10^{-14}$) statt bei 0° ($k_w = 0.13 \,.\, 10^{-14}$)[3]) multiplicirt. Berücksichtigt man diesen Umstand, so stellt sich die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Base bei 0°

$$K_{OH} = 32.0 \,.\, 0.13 \,.\, 10^{-14} = 4.15 \,.\, 10^{-14},$$

[1]) Diese Berichte 36, 3325 [1903]. [2]) auf Seite 3336.

[3]) Nach F. Kohlrausch, Heydweiller, Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 330 [1894].

also etwa zehn mal keiner als bei 25° heraus. Dadurch wird hinfällig der Passus: »Im Gegensatz also zu den Pseudosäuren . . . . ., ist der Temperatureinfluss auf die beiden Dissociationsconstanten der Kakodylsäure sehr gering«.

Die allgemeinen Ergebnisse meiner Untersuchung werden durch diesen Umstand in keiner Weise tangirt, im Gegentheil, zu den damals gezogenen Schlüssen könnte vielleicht noch ein weiterer hinzugefügt werden, welcher sich auf das gegenseitige Verhältniss der »amphoteren Elektrolyte« zu »Pseudosäuren« bezieht.

Es wurde nämlich die Dissociationsconstante der Kakodylsäure als Säure aus den Messungen des Leitvermögens dieser Verbindung in reinem Wasser berechnet. Dabei wurden aber keine besonderen Vorsichtsmaassregeln vorgenommen, um die Selbstleitfähigkeit des benutzten Wassers auf das erreichbare Minimum herabzudrücken (was übrigens mit dem Riga'schen Wasser schwer durchzuführen ist) Dementsprechend darf den gewonnenen K_u-Werthen kein besonderes Gewicht beigemessen werden[1]) und ihre Uebereinstimmung für die Temperaturen von 0° und 25° kann nur eine zufällige sein, bedingt durch die Bestimmungsmethode selbst. Es ist somit garnicht ausgeschlossen, dass in Wirklichkeit die Werthe bedeutend differiren, dass also die Stärke der Kakodylsäure mit der Temperatur stark zunimmt.

Setzt man diesen Fall voraus, dann müssten die beiden Dissociationsconstanten der Kakodylsäure einen grossen Temperaturcoëfficienten aufweisen, — also auch in dieser Beziehung würde das Verhalten der Kakodylsäure mit demjenigen der »Pseudosäuren« übereinstimmen, obwohl sie andererseits einen ausgesprochenen »amphoteren Elektrolyten« darstellt.

Bei näherer Betrachtung des Verhaltens der »Pseudosäuren« zu den »amphoteren Elektrolyten« drängt sich also ganz unwillkürlich die Einsicht auf, dass die »Pseudosäuren« und »Pseudobasen« nur einen Specialfall der »amphoteren Elektrolyte« darstellen. —

Riga, 25. December 1903. Physikal.-chem. Laboratorium des Polytechnicums.

---

[1]) Vergl. z. B. Loewenherz, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 416 [1898].

23. L. Balbiano: Ueber die Theorie des Verseifungsprocesses.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. December 1903.)

Hr. Lewkowitsch[1]) hat meine erste, auf dieses Thema bezügliche Mittheilung[2]) sechs Monate nach deren Erscheinen beantwortet, und ich finde mich nun genöthigt, die Discussion wieder aufzunehmen.

Ueber die Schwankungen von Hrn. Lewkowitsch's Zahlen und über die Ursachen, welche dieselben meiner Meinung nach hervorbringen, habe ich mich schon in meiner ersten Mittheilung ausgesprochen; ich werde in Folge dessen nicht wieder darauf zurückkommen. Was jedoch die Oxydirbarkeit der Oleïnsäure anbetrifft, möchte ich Hrn. Lewkowitsch bitten, die Untersuchungen von Benedikt und Ulzer durchsehen zu wollen; diese Autoren fassen in der letzten Auflage ihres Lehrbuches die Ergebnisse ihrer Versuche mit den Worten: »Leitet man Luft durch auf 200° C. erhitzte Oelsäure, so wird dieselbe zum grössten Theil in Oxyölsäure übergeführt« zusammen. Es sind also nicht die Versuche, die mich im Stiche lassen: eher liess das Gedächtniss Hrn. Lewkowitsch im Augenblicke, als er jene Worte schrieb, im Stiche, da er sich dabei der Industrie der »geblasenen Oele« nicht erinnerte: diese Oele werden vermittelst eines durch das auf 120° erhitzte Oel hindurchgeblasenen Luftstromes oxydirt: Benedikt, ein anerkannter Fettstoff-Fachmann, drückt sich folgendermaassen aus (op. cit. S. 69): »Die oxydirten Oele enthalten Triglyceride von Oxyfettsäuren.« Die Oxydirbarkeit gewisser Fette ist so ausgeprägt, dass Rob. Henriques in einer Abhandlung, deren französische Uebersetzung ich im »Moniteur scientifique du Dr. Quesneville« (1898, S. 720) vorfand, Folgendes aussagt:

»Il se trouve que les éthers de l'huile de lin sont des substances extrêmement instables et très oxydables. Si on les abandonne pendant quelques jours dans des flacons pas tout à-fait pleins, mais bien bouchés, ils deviennent faiblement acides, leur indice de saponification augmente, l'indice d'iode diminue et on trouve un indice d'acetyle considerable.«

Hr. Lewkowitsch wirft mir vor, dass die Analyse des in meinem ersten Verseifungsversuche erhaltenen Tribenzoïns einem 10 pCt. Dibenzoïn enthaltenden Producte entsprechen könnte: thatsächlich kann man für ein Gemisch in jenem Verhältnisse berechnen:

[1]) Diese Berichte 36, 3766 [Nov. 1903].
[2]) Diese Berichte 36, 1571 [Mai 1903].

C 70.93, H 4.98.
Gef. » 70.75, » 4.99.
Ber. für Tribenzoïn » 71.26, » 4.95.

Hr. Lewkowitsch hütet sich jedoch sorgfältigst davor, hinzuzufügen, dass ich beim Umkrystallisiren desselben Körpers eine erste Serie von Krystallen erhielt, welche bei der Verbrennung C 71.16, H 5.02 ergaben, und dass die zur Trockenheit eingedampfte Mutterlauge ein Material mit C 71.44, H 5.11 lieferte: noch eine andere, äusserst wichtige Thatsache, die Hr. Lewkowitsch anzuführen unterlässt, besteht darin, dass der Schmelzpunkt der drei analysirten Substanzen constant bei 71—72° liegt.

Die Beständigkeit des Schmelzpunktes und die angegebenen Analysen entwerthen Hrn. Lewkowitsch's Kritik vollkommen.

Ich bleibe demgemäss meiner Meinung treu, dass die Schwankungen von Hrn. Lewkowitsch's Zahlen sich, ohne dass man zu der von Hrn. Lewkowitsch in Schutz genommenen Theorie der stufenweise verlaufenden Verseifung Zuflucht nehmen muss, erklären lassen: die von ihm angeführten Thatsachen sind also keine unwiderleglichen Grundlagen der neuen Theorie.

Ich werde es versuchen, vermittelst einer neuen Reihe mannigfaltiger Versuche Hrn. Lewkowitsch die Irrigkeit seiner Annahme einer stufenweise verlaufenden Verseifung der Triglyceride klar zu machen; über das Gelingen dieser meiner Absicht mache ich mir jedoch keine übermässigen Illusionen.

Die Aetherificirung der Alkohole mit Fettsäuren wird auf bequeme Weise vermittelst der Baumann'schen Methode[1]) bewerkstelligt: der Mechanismus dieses Processes scheint mir jedoch noch unklar. Baumann war der Erste, welcher durch Benzoylirung des Glycerins vermittelst eines Ueberschusses von Benzoylchlorid nur Dibenzoïn erzielte: ein Zeichen, dass in diesem Falle die Benzoylirung stufenweise verläuft. Diez[2]) untersuchte ein Jahr später (1887) die Reaction quantitativ und kam zum Schlusse, dass man beim Einwirken des Benzoylchlorides, auch wenn dessen Menge im Vergleiche zu derjenigen des Glycerins begrenzt ist (im Verhältnisse 1 Mol: 1 Mol), ein Gemisch von Di- und Tri-Benzoïn erhält, da die Analyse der von ihm dargestellten Substanz C 69.34 pCt., H 4.83 pCt. ergab, während auf das Dibenzoïn C 68.00 pCt., H 5.33 pCt. und auf das Tribenzoïn C 71.26 pCt, H 4.95 pCt. kämen.

Die Thatsache jedoch, dass er 0.12 pCt. zu wenig Wasserstoff gefunden, lässt in mir den Zweifel aufkommen, dass die analysirte

[1]) Diese Berichte 19, 3218 [1886].
[2]) Zeitschr. für physiol. Chem. 11, 472 [1887].

Substanz nichts weiter als durch kleine Mengen Benzoylchlorid verunreinigtes Tribenzoïn gewesen sei: da letzterer Körper 59.78 pCt. C und 3.60 pCt. H enthält, so wären die analytischen Differenzen erklärt; alsdann würden die Versuche von Diez zum Schlusse führen, dass das erste, bei der Baumann'schen Aetherificationsmethode entstehende Product gleich das vollständige Glycerid wäre, und dass in Folge dessen die Aetherification nicht stufenweise verliefe.

Aus diesem Grunde habe ich folgenden Versuch unternommen: 11.7 g Glycerin (käuflich rein) wurden in 70 ccm Natronlauge, 8.47 pCt. Aetznatron enthaltend, gelöst; zur Lösung wurden unter lebhaftem Umrühren und fortgesetztem Kühlen 11.5 ccm (gleich 14 g) Benzoylchlorid hinzugefügt; für die stöchiometrischen Mengen $C_3H_5(OH)_3 + C_6H_5.COCl$ hätten 9.2 g Glycerin genügt. Die ersten, in die alkalische Glycerinlösung unter Rühren eingetragenen Tropfen Benzoylchlorid erzeugen sofort einen festen, krystallisirten Körper; man schüttelte die Masse bis zum vollständigen Verschwinden des Benzoylchloridgeruches, und extrahirte sodann das gebildete Glycerid mit Benzol. Das Benzol wurde wiederholt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser geschüttelt, sodann durch ein trocknes Filter filtrirt und destillirt. Es blieben zurück 3.8 g eines krystallisirten Rückstandes, welcher, im Heisswasserschrank bis zur völligen Vertreibung des Benzols getrocknet, beim Abkühlen in strahlenförmig gruppirten, bei 71.5° schmelzenden Nadeln auskrystallisirte; dieselben ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

Gef. C 71.02, H 5.09.
Ber. für Tribenzoïn » 71.26, » 4.95.

Diesem Versuche zu Folge glaube ich mich zum Schlusse berechtigt, dass das erste und auch das einzige Product, welches beim Benzoyliren des Glycerins vermittelst der Baumann'schen Methode entsteht, das Tribenzoïn ist; die Aetherificirung findet also nicht stufenweise statt, sondern geschieht sofort und für sämmtliche Hydroxyle des Glycerins gleichzeitig, ohne dass dabei Nebenprocesse auftreten; sie verfolgt demnach denselben Gang wie die Verseifung. Die Reaction wird durch die Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,Ac.OH = 3\,H_2O + C_3H_5(O\,Ac)_3$$

ausgedrückt.

Hrn. Dr. Settimi drücke ich für die bei Ausführung dieser Versuche geleistete Beihülfe meinen besten Dank aus.

Rom. Chemisch-pharmaceutisches Institut der Universität.

24. Br. Pawlewski: Condensation der Oxime mit Senfölen.

(Eingegangen am 2. Januar 1904.)

In Anbetracht des wachsenden Interesses für Arbeiten über die Sulfoharnstoffe, erlaube ich mir auch einige Beobachtungen, die ich auf diesem Arbeitsgebiete gemacht habe, mitzutheilen, wiewohl meine diesbezüglichen Arbeiten nicht abgerundet und die beobachteten Thatsachen nicht genügend erklärt erscheinen.

Vor einigen Jahren bereits habe ich gezeigt[1]), dass Oxime mit Senfölen leicht in Reaction treten, dass die Letztere meistens heftig verläuft, wobei man schmierige, harzige und zur weiteren Untersuchung nicht geeignete Massen erhält. In verdünnten Lösungen in Benzol oder Toluol bei Zimmertemperatur werden nach längerer Zeit feste Körper, welche die Zusammensetzung von Sulfoharnstoffen aufweisen, gewonnen. Die Reaction verläuft also nach folgendem Schema:

$$R:N.OH + R'.N:CS \longrightarrow R.NH.CS.NH.R'.$$

Der Mechanismus dieser Reaction ist wohl complicirter: Ausser der Umgruppirung und einer Reduction, findet hier auch eine Ausscheidung von Schwefel und die Bildung anderer fester, sogar schwefelfreier Producte statt. In Folge dessen ist die Reaction keine quantitative; ein Mal ist die Ausbeute an Hauptproduct eine gute, ein anderes Mal ist dieselbe unbedeutend. Aus Acetaldoxim und Benzylidenacetoxim habe ich bisher keine krystallinischen Körper zu erhalten vermocht.

Die Reactionsproducte selbst, die hier entstehen, sind einerseits wahre Sulfoharnstoffe, andererseits sind ihre Eigenschaften so andere, dass man hier die Möglichkeit eines stereoisomeren oder eines tautomeren Baues vermuthen muss. Diese Fragen können durch weitere Untersuchungen entschieden werden; vorläufig gebe ich nackte Thatsachen bekannt, die, wie es scheint, bisher nicht bekannt waren.

Phenylsenföl und Benzaldoxime. Beide Benzaldoxime, α und β, reagiren mit Phenylsenföl sehr leicht. 1 Mol. (12.1 g) α-Benzaldoxim wurde in ca. 200 ccm Toluol gelöst und dazu 1 Mol. (13.5 g) Phenylsenföl hinzugesetzt. Die Lösung ist anfangs farblos, wird jedoch ziemlich rasch gelb, und nach 2 Tagen beginnt sich bereits ein krystallinischer Körper abzuscheiden, dessen Menge nach und nach zunimmt. Nach 2 Wochen wurde die Lösung abgegossen und der Körper aus Alkohol umkrystallisirt. Da dieser Körper mit Schwefel verunreinigt ist, so muss das Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mehrere Male wiederholt werden. Nach viermaliger Krystallisation

[1]) Dzien. IX. zjazdu przyrodn. polsk. Kraków.

erhält man Blättchen, die auf den ersten Blick an das bei 154—155° schmelzende Thiocarbanilid erinnern.

$C_{13}H_{12}N_2S$. Ber. C 68.42, H 5.26, N 12.28, S 14.04.
Gef. » 68.27, » 5.24, » 12.58, » 13.97.

Der hier erhaltene Körper ist also ein symmetrischer Diphenylsulfoharnstoff oder Thiocarbanilid von der Formel:

$$C_6H_5.NH.CS.NH.C_6H_5.$$

Die Ausbeute an diesem Körper ist eine ziemlich gute und beträgt etwa 40—50 pCt. der theoretischen.

Orthotolylsenföl und Benzaldoxime. Eine Mischung von Benzaldoxim und *o*-Tolylsenföl in molekularen Mengen, in Benzol aufgelöst, wurde 14 Tage bei Zimmertemperatur gehalten. Die tiefgelb gewordene Lösung wurde bis zum Aufkochen des Benzols erwärmt und in einer Schale zur langsamen Verdunstung des Benzols hingestellt. Es wurde ein nach einiger Zeit fast vollständig erstarrendes Oel erhalten. Der feste Körper wurde viermal aus Alkohol von 95° Tr. umkrystallisirt wobei man kurze, feine, schimmernde Nädelchen vom Schmp. 166—168° erhielt.

$C_{14}H_{14}N_2S$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57, S 13.22.
Gef. » 69.39, » 6.25, » 11.33, » 12.99.

Der also hier erhaltene Körper entspricht der Formel:

$$o\text{-}CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5,$$

ist aber nicht mit dem Phenylorthotolylsulfoharnstoff identisch, welcher von G. Staats[1]) in Gestalt langer, bei 139° schmelzender Nädelchen durch unmittelbare Vereinigung von Anilin mit *o*-Tolylsenföl in alkoholischer Lösung erhalten wurde.

Die Differenz der Schmelzpunkte (167—139° = 28°) schliesst die Möglichkeit einer Verunreinigung oder eines Beobachtungsfehlers aus, und lässt die Vermuthung über einen stereoisomeren oder tautomeren Bau dieser und der weiter erhaltenen Verbindungen aufkommen.

Paratolylsenföl und Benzaldoxim. Ein molekulares Gemenge von α-Benzaldoxim und *p*-Tolylsenföl, in Toluol gelöst, wurde über 2 Wochen bei Zimmertemperatur gehalten. Der ausgeschiedene kleinkrystallinische Körper wurde auf einem Filter gesammelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Bei den anfänglichen Krystallisationen wird Schwefel ausgeschieden; nach der vierten Krystallisation wurden reine, weisse, bei 176—178° schmelzende, derbe Nadeln erhalten.

$C_{14}H_{14}N_2S$. Ber. C 69.42, H 5.78, N 11.57, S 12.22.
Gef. » 69.46, » 6.23, » 11.50, » 13.21.

[1]) Diese Berichte 13, 137 [1880].

In diesem Falle wurde also ein Körper erhalten, welcher der Formel

$$p\text{-}CH_3.C_6H_4.NH.CS.NH.C_6H_5$$

entspricht, aber mit Phenyl *p*-Tolylsulfoharnstoff nicht identisch ist. Die Ausbeute ist hier recht gut und beträgt etwa 60—70 pCt. Ausser Schwefel wurden keine Nebenproducte bemerkt.

Nach G. Staats[1]) schmilzt Paratolylphenylsulfoharnstoff bei 136—137°. Bei W. Gebhardt[2]) ist dieser Schmelzpunkt auf 141° angegeben, und von W. Marckwald[3]) wird er zu 142° corrigirt, wobei der Letztere hier keine Isomerie der stabilen und labilen Körper vermuthet.

Die Differenz der Schmelzpunkte des von mir erhaltenen und des von Marckwald beschriebenen Körpers fällt auf und lässt eine Stereoisomerie oder eine Tautomerie vermuthen.

Phenylsenföl und Campheroxim. Aus einem in Benzol gelösten molekularen Gemenge von Campheroxim (Schmp. 118°) und Phenylsenföl scheidet sich nach mehrmonatlichem Stehen bei Zimmertemperatur im verschlossenen Kolben am Boden eine geringe Menge eines krystallinischen, mit Schwefel verunreinigten Körpers ab. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol werden weisse Blättchen und derbe Nadeln, welche bei 150—152° schmelzen, erhalten.

Zu demselben Resultate gelangt man rascher durch Erwärmung der obengenannten Lösung in Benzol am Rückflusskühler. Nach dem Abdampfen erhält man eine harzige, fadenziehende Masse, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol eine kleine Menge von bei 145° erweichenden und bei 150—152° schmelzenden, derben Nadeln ergiebt.

$C_{17}H_{24}N_2S$.	Ber.	C 70.84,	H 8.33,	N 9.73,	S 11.10.
	Gef.	» 70.73,	» 8.07,	» 10.40,	» 10.64.

Die obigen Resultate entsprechen annähernd der Formel:

$$C_{10}H_{17}.NH.CS.NH.C_6H_5.$$

Nach H. Goldschmidt und L. Schulhof[4]) schmilzt ein Körper von obiger Formel, d. h. Phenylcamphylsulfoharnstoff, aber bei 118°, also bei bedeutend niedrigerer Temperatur als der von mir dargestellte.

Die Ausbeute ist in diesem Falle sehr gering, und bei der Reaction wurden mehrere, bisher nicht untersuchte Nebenproducte beobachtet.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lemberg, December 1903. K. K. techn. Hochschule.

[1]) l. c. [2]) Diese Berichte 17, 3035 [1884].
[3]) Diese Berichte 25, 3099 [1892]. [4]) Diese Berichte 19, 712 [1886].

25. Karl Löffler: Derivate des α-Picolyl- und α-Picolylmethyl-Alkins.

(Aus dem chemischen Institute der Universität Breslau)

[I. Theil.]

(Eingegangen am 11. November 1903.)

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf α-Picolylalkin.

Das α-Picolylalkin, C_7H_9NO, wurde nach den Angaben A. Ladenburg's [1]) aus α-Picolin und Paraformaldehyd dargestellt. Durch Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Picolylalkin lässt sich die Hydroxylgruppe leicht durch Jod nach folgender Gleichung ersetzen:

$$C_5H_4N.C_2H_4.OH + HJ = C_5H_4N.C_2H_4.J + H_2O.$$

Man verfährt folgendermaassen: α-Picolylalkin wird mit der fünffachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor im geschlossenen Rohr 8—10 Stunden auf 120—130° erhitzt. Der schwach gefärbte Röhreninhalt wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und dadurch vom unangegriffenen Phosphor getrennt. Die klare Lösung wird mit concentrirter Pottaschelösung unter steter Kühlung versetzt, worauf sich nach eingetretener Neutralisation das Jodid als specifisch schweres, schwach gelbliches Oel am Boden abscheidet. Die Base wird mit Aether extrahirt und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet. Verdunstet man den Aether im Vacuum, so hinterbleibt die Base als leicht flüssiges, gelbliches Oel, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist und einen unangenehmen Geruch hat. Sie wirkt stark reizend auf die Augen und Nasenschleimhäute. Die freie Jodbase kann nicht destillirt werden, da sie sowohl bei gewöhnlichem Druck, als auch im Vacuum durch Erwärmung eine Umwandelung in einen schön krystallisirenden, festen Körper erleidet, mit dem sie isomer ist. Die Zusammensetzung wurde durch Analyse der Salze bestimmt. Das chlor- und jod-wasserstoffsaure Salz sind in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und eignen sich wenig zur Analyse, da sie schwer zu reinigen sind.

Das Pikrat, $C_7H_8NJ, C_6H_2(NO_2)_3.OH$, erhält man aus der ätherischen Lösung der Base auf Zusatz einer ätherischen Pikrinsäurelösung als schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag. Aus heissem Benzol umkrystallisirt, bildet die Substanz stark lichtbrechende,

---

[1]) Ann. d. Chem. 301, 124.

kurze Prismen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht, der löslich sind. Schmp. 111—112°.

0.2005 g Sbst.: 21 ccm N (14°, 754 mm).

Ber. N 12.12. Gef. N 12.22.

Das Platinsalz, $(C_7H_8NJ.HCl)_2PtCl_4$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung als dunkelrother, fein krystallisirter Niederschlag aus. Beim Umkrystallisiren zersetzt es sich. Das direct ausgefallene, mit Alkohol und Aether gewaschene Salz war analysenrein. Es bräunt sich bei 148° und schmilzt unter Zersetzung bei 149—150°.

Ber. Pt 22.25. Gef. Pt. 22.18.

Das Jodid wurde bereits von Wilhelm Koenigs und Gustav Hoppe[1]) dargestellt, indem sie ein Gemisch von α-Picolylalkin, rothem Phosphor und constant siedender Jodwasserstoffsäure am Rückflusskühler kochten. Nähere Angaben über die Eigenschaften der isolirten Base, sowie ihrer Salze liegen nicht vor.

Umwandelung der flüssigen, jodhaltigen Base in ein festes Pyridoniumjodid.

Im vorhergehenden Theile wurde bereits auf die ephemere Natur der freien Jodbase hingewiesen. Erwärmt man die ölige Base eine Zeit lang auf dem Wasserbade, so bemerkt man, wie dieselbe zusehends zähflüssiger wird; es entsteht ein Syrup, der getrübt ist. Beim Rühren wird die Masse immer dicker und endlich teigartig. Setzt man nun Alkohol zu, so geht der flüssige, noch unveränderte Theil in Lösung, während ein anderer Theil sich flockenartig abscheidet. Letzterer krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, schwach gelblichen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Diese Umwandelung erfolgt auch, wenn man die Base einige Tage an der Luft stehen lässt. Sie wird mit der Zeit eine völlig feste, amorphe Masse, die, aus Wasser umkrystallisirt, die oben beschriebenen Krystalle bildet. Nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde der Körper analysirt, und die gefundenen Zahlen stimmten auf die Formel des flüssigen Jodids, C_7H_8NJ. Schmp. 211—213°.

0.1824 g Sbst.: 0.1826 g AgJ. — 0.1750 g Sbst.: 0.2310 g CO_2, 0.0584 g H_2O. — 0.1507 g Sbst.: 8.3 ccm N (15.5°, 741 mm).

C_7H_8NJ. Ber. C 36.05, H 3.43, N 6.01, J 54.4.
Gef. » 36.00, » 3.73, » 6.31, » 54.1.

Der entstandene feste Körper ist daher mit der flüssigen Base isomer, verhält sich aber vollständig verschieden von jener. So ist

[1]) Diese Berichte 35, 1343 [1902].

derselbe in Wasser leicht löslich und unlöslich in Aether, während dies bei dem flüssigen Jodid gerade umgekehrt der Fall ist.

Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Silbernitrat eine directe Fällung von AgJ, wie durch eine vergleichende Jodbestimmung nach Carius gefunden wurde. Aus dem ganzen Verhalten dieses Salzes musste man zunächst auf ein jodwasserstoffsaures Salz schliessen, das durch intramolekulare Umlagerung aus der flüssigen Base entstanden war, ein Vorgang, wie er ganz analog von Hofmann[1]) beim Jodconiïn beobachtet wurde, das sich beim Erhitzen in ein jodwasserstoffsaures Salz nach der Gleichung: $C_8H_{16}JN = C_8H_{15}N.HJ$ umlagert. Hier ergaben sich bei einer ähnlich zusammengesetzten Base analoge Erscheinungen, sodass man zur Annahme einer Umwandelung in ein jodwasserstoffsaures Salz gedrängt wurde. In diesem Falle musste sich ein jodwasserstoffsaures Vinylpyridin nach folgendem Schema bilden:

$$C_5H_4N.CH_2.CH_2J = C_5H_4N.CH:CH_2, HJ.$$

Der durch Umwandelung entstandene Körper sollte daher beim Uebersättigen mit Alkali farbloses Vinylpyridin abscheiden. Dies war nun nicht der Fall, sondern die wässrige Lösung färbte sich auf Zusatz von Alkali roth, und bei stärkerer Concentration schieden sich braunrothe Flocken eines Farbstoffes aus. Eine Abscheidung von Vinylpyridin war nicht zu sehen. Die Umlagerung musste daher in einem anderen Sinne verlaufen sein. Gerade das Auftreten des Farbstoffes beim Uebersättigen mit Kali gab Anlass, auf die Bildung von Pyridoniumverbindungen zu schliessen. Es ist bekannt, dass die Jodalkylate des Pyridins und Chinolins durch Erwärmen mit Kali oder feuchtem Silberoxyd Farbstoffe bilden und nicht die freien Pyridoniumhydrate. Derartige Beobachtungen wurden gemacht von Oechsner de Coninck[2]), Hoogewerff u. van Dorp[3]), Decker[4]), M. Scholtz[5]) u. A. Nun hatten besonders die Arbeiten von Merling[6]) »Ueber das Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff«, ferner die Synthesen des Pyrrolidins aus δ-Chlorbutylamin und des Piperidins aus ε-Chloramylamin von Gabriel[7]) und die Arbeiten von Willstätter[8]) »Ueber die Umwandelung halogenhaltiger monocyclischer Tropinbasen in bicyclische Tropanmethylammoniumsalze« gezeigt, wie leicht in solchen halogenhaltigen Basen der drei-

[1]) Diese Berichte 18, 5 und 109 [1885].
[2]) Compt. rend. 102, 1479. [3]) Rec. trav. chim. 3, 337.
[4]) Diese Berichte 25, 3326 [1892]. [5]) Diese Berichte 31, 414 [1898].
[6]) Ann. d. Chem. 264, 415.
[7]) Diese Berichte 24, 3231 [1891]; 25, 415 [1892].
[8]) Ann. d. Chem. 317, 307.

werthige Stickstoff durch Anlagerung des Halogenalkyls unter Ringschluss in den fünfwerthigen Stickstoff durch Bildung von Ammoniumverbindungen übergeht. Es war daher naheliegend, eine derartige Reaction, welche R. Willstätter »intramolekulare Alkylirung« nennt, auch hier anzunehmen, da dieselbe sowohl bei der freien jod- als auch brom-haltigen Base, wie später gezeigt werden wird, verhältnissmässig leicht und ohne Erwärmung eintritt. Der Vorgang ist daher so zu formuliren:

$$\begin{matrix} CH.CH{:}C-CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ CH.CH{:}N \quad CH_2 \\ \qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\quad J \end{matrix} \quad \succ \quad \begin{matrix} CH.CH{:}C.CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \quad \vdots \\ CH.CH{:}N.CH_2 \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad J \end{matrix}$$

Es lagert sich ebenso wie Aethyljodid u. a. Alkyljodide die halogenhaltige Seitenkette unter Ringschluss an den dreiwerthigen Stickstoff unter Bildung eines Pyridoniumjodides, das alle den Jodalkylaten des Pyridins und Chinolins eigenthümlichen Eigenschaften zeigt; so das typische Verhalten gegenüber Alkalien. Man muss daher die Reaction in diesem Sinne auffassen.

Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure au Picolylalkin.

Bromwasserstoffsäure wirkt in analoger Weise auf das Alkin ein. Zur Darstellung wird Picolylalkin mit der fünffachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure und wenig rothem Phosphor im geschlossenen Rohr 8—10 Stunden bei 125° erhitzt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Der verdünnte Inhalt wird filtrirt und unter guter Kühlung mit Pottaschelösung übersättigt. Die Lösung trübt sich und scheidet ein schweres, gelbbraunes Oel am Boden ab. Man schüttelt drei Mal mit Aether aus und trocknet mit geschmolzenem Kaliumcarbonat. Verdunstet man den Aether an der Luft oder besser im Vacuum, so hinterbleibt die bromhaltige Base als gelbbraunes, leichtflüssiges Oel von stechendem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch. Die Base lässt sich nicht durch fractionirte Destillation reinigen, da sie sich ebenso wie die jodhaltige Base beim Erwärmen umlagert. Man erhält sie jedoch ziemlich rein, wenn man sie, in Wasser vertheilt, mit Wasserdampf destillirt, mit dem sie sehr leicht ohne wesentliche Zersetzung flüchtig ist. Doch darf die Menge der angewandten Base nicht zu gross sein, da sich sonst ein Theil derselben unter grosser Wärmeentwickelung explosionsartig in den isomeren Körper umlagert. Das Bromid ist sehr leicht flüchtig, und die Destillation dadurch bald beendet. Es schwimmt als wasserklares Oel am Boden des Destillates und lässt sich leicht durch Aether extrahiren. Beim Verdunsten der getrockneten Lösung hinterbleibt die

Base als farbloses, leicht flüssiges Oel, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

Ausbeute: Aus 15 g Alkin 22 g Bromid.

Eine Analyse des durch Wasserdampf gereinigten und mit Kaliumcarbonat getrockneten Bromids ergab folgende Werthe:

0.3666 g Sbst.: 0.3671 g AgBr (Carius). — 0.1894 g Sbst.: 13.0 ccm N (18°, 762.8 mm).

C_7H_8NBr. Ber. Br 43.00, N 7.53.
Gef. » 42.31, » 7.95.

So unbeständig die freie Base ist, lässt sie sich doch in Form ihrer Salze lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Das salzsaure und bromwasserstoffsaure Salz sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und zerfliesslich, eignen sich daher nicht zum Analysiren.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_8BrN.HCl)_2PtCl_4$, erhält man aus der wässerigen, salzsauren Lösung durch Zusatz von Platinchlorid als fleischfarbigen, amorphen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Er erwies sich nach genügendem Waschen und Trocknen als analysenrein. Schmp. 171—172°.

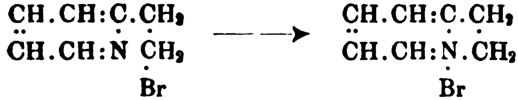
0.2105 g Sbst.: 0.0529 g Pt.

Ber. Pt 24.9. Gef. Pt 25.10.

Das Pikrat, $C_5H_4N.C_2H_4Br, C_6H_2(NO_2)_3.OH$, erhält man durch Zugabe einer ätherischen Pikrinsäurelösung zu einer solchen der Base als gelbe Trübung, die sich bald unter Abscheidung von Krystallen an den Wänden klärt. Man krystallisirt vortheilhaft aus Benzol um, da das Salz in kaltem Benzol kaum, in heissem leicht löslich ist. Beim langsamen Erkalten scheidet es sich in prächtigen, rosettenförmig angeordneten, langen, gelben Spiessen aus. Schmp. 95—96°.

Ber. Br 19.25. Gef. Br 18.88.

Umwandelung des flüssigen Bromides in das isomere Pyridoniumbromid.



Lässt man die freie, bromhaltige Base 1—2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so wird die anfangs leicht flüssige Substanz zusehends consistenter. Die Base trübt sich unter Ausscheidung eines festen Körpers und wird endlich zäh und dick, ohne den Geruch des flüssigen Bromides vollständig zu verlieren. Rührt man mit absolutem Alkohol an, so scheidet sich der feste Körper in Form weisser Flocken ab, während ein Theil, das unveränderte Bromid, in Lösung geht. Man

saugt ab, wäscht mit Alkohol und Aether nach und erhält so ein schneeweisses Pulver. Löst man dieses in wenig kaltem Wasser, setzt so lange Alkohol zu, bis Ausscheidung von kleinen Nadeln erfolgt, und löst diese wieder durch Erwärmen auf, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, farblose Spiesse aus, die theilweise federartige Structur zeigen. Dieselbe Umwandelung erleidet das Bromid in concentrirter, alkoholischer und ätherischer Lösung, nur verhältnissmässig langsamer. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei 100° leicht weggeht. Schmelzpunkt des getrockneten Salzes 226—227°.

0.3958 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0351 g H_2O. — 0.4175 g Sbst.: 0.3908 g AgBr.

$C_7H_8NBr + H_2O$. Ber. H_2O 8.83, Br 39.21.
Gef. » 8.86, » 39.80.

0.1320 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1315 g AgBr.

C_7H_8NBr. Ber. Br 43.00. Gef. Br 42.50.

Das Pyridoniumbromid ist in kaltem Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer, in Aether unlöslich. Es verhält sich ganz so wie das entsprechende Jodid. Alkalien färben die Lösung roth; bei stärkerer Concentration scheiden sich rothbraune Flocken eines Farbstoffes aus, der in Säuren mit gelber Farbe löslich ist. Mit feuchtem Silberoxyd findet Umsetzung zu Bromsilber statt, das Filtrat reagirt basisch und ist tief roth gefärbt. Auch hier tritt das typische Verhalten der Jodalkylate des Pyridins hervor, und man kann wohl mit Recht auf die Bildung wahrer Pyridoniumkörper schliessen.

Bildung des Pyridoniumjodids aus dem Bromid.

Setzt man zu der wässrigen Lösung des Pyridoniumbromids Jodkaliumlösung, so fällt bei längerem Stehen das Pyridoniumjodid krystallinisch aus. Wenn man aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man gelbliche, büschelförmig verwachsene Spiesse. Die Umwandelung erfolgt fast vollständig, da das Jodid in kaltem Wasser schwer löslich ist. Man kann also auch so zu dem Pyridoniumjodid gelangen.

0.1660 g Sbst.: 0.1673 g AgJ (Carius). — 0.2321 g Sbst.: 0.3054 g CO_2, 0.0770 g H_2O.

C_7H_8NJ. Ber. J 54.50, H 3.44, C 36.05.
Gef. » 54.45, » 3.68, » 35.81.

Das Pyridoniumchlorid erhält man aus einer wässrigen Lösung des Bromids durch Umsatz mittels feuchtem, frisch gefälltem Silberchlorid bei längerem Stehen in der Wärme. Man saugt vom Halogensilber ab und dampft die farblose Lösung ein. Aus absolutem Alkohol erhält man es in gut ausgebildeten, verwachsenen Prismen, die

in ihrer Form dem Jodid ähnlich sind. Im kalten Wasser äusserst leicht löslich, nicht so leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Es enthält ein Molekül Krystallwasser. Schmelzpunkt des getrockneten Salzes 175°.

0.0993 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0110 g H_2O. — 0.2701 g Sbst.: 0.2411 g AgCl.

$C_7H_8NCl + H_2O$. Ber. H_2O 11.28, Cl 22.24.
Gef. » 11.08, » 22.08.

Der Chlorgehalt wurde durch directe Fällung der salpetersauren Lösung bestimmt.

Das Platindoppelsalz, $(C_7H_8NCl)_2PtCl_4$, erhält man als ein feines, amorphes Pulver durch Zusammenfügen der wässrigen Lösungen beider Salze. Es ist in Wasser fast unlöslich und geht leicht durch's Filter. Es konnte nicht krystallisirt erhalten werden. Verkohlt allmählich, ohne zu schmelzen.

Ber. Pt 31.32. Gef. Pt 30.93.

Einwirkung von Alkylaminen auf die flüssige, bromhaltige Base.

In der Seitenkette amidirte Pyridine wurden bereits von P. Knudsen[1]) durch Einwirkung von Aminen auf Bromcollidin gewonnen. Bei folgenden Versuchen wurde derselbe Weg eingeschlagen. Das aus Picolylalkin durch Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure erhaltene, flüssige Bromid wurde mit den entsprechenden Aminen auf 100—125° erhitzt, wobei glatt ein Austausch des Broms gegen den entsprechenden Alkylaminrest stattfindet:

$$C_5H_4N.CH_2.CH_2.Br + R_2NH = C_5H_4N.CH_2CH_2.NR_2, HBr.$$

Die Reaction wurde zuerst am Diäthylamin studirt, da hier nur ein einziges Reactionsproduct entstehen konnte, während sich bei primären Aminen leicht Gemische von secundären und tertiären Basen bilden.

α-Diäthylaminoäthyl-pyridin, $C_5H_4N.C_2H_4.N(C_2H_5)_2$.

Das flüssige Bromid, aus der ätherischen Lösung durch Verdunsten des Aethers im Vacuum gewonnen, wird mit etwas mehr als der molekularen Menge Diäthylamin in der fünffachen Menge absoluten Alkohol gelöst; es findet keine Erwärmung statt. Man erhitzt im geschlossenen Rohr durch 10—12 Stunden bei 100°. Nach dem Erkalten ist die Röhre von einer Menge farbloser, glänzender Blättchen erfüllt. Die Röhren öffnen sich ohne Druck. Man filtrirt von dem in reichlicher Menge ausgeschiedenen Diäthylaminsalz ab und destillirt

[1]) Diese Berichte 25, 2986 [1892].

den Alkohol ab. Der Rückstand wird in Wasser gelöst und so lange mit Weinsäure versetzt, bis die Lösung schwach sauer reagirt. Die Diäthylaminbase ist vollständig in Lösung gegangen, während die schwach basischen, bromhaltigen Nebenproducte ungelöst bleiben und durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden können. Das weinsaure Salz wird mit Alkali zerlegt, wodurch sich die freie Base als rothbraune Schicht abscheidet. Die Base wird mit Aether oder Chloroform extrahirt, mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet und nachher fractionirt.

Die Hauptmenge sott bei 229—232° uncorr. Die Base war schwach gelb, leicht flüssig und von starkem, durchdringendem Geruch, der beim Stehen im Vacuum verschwand und in einen nicotinartigen überging. Da vermuthet wurde, dass bei der hohen Temperatur eine Abspaltung von Diäthylamin eintritt, wurde die Base im Vacuum destillirt und so als farblose, bei 115—116° unter 13 mm Druck siedende Base erhalten, welche den Geruch des Nicotins zeigte. Die in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aether leicht lösliche Verbindung ist eine zweisäurige, ditertiäre Base und liefert zwei Reihen von Salzen.

Ausbeute: 15 g Bromid, 8—9 g Base.

0.1478 g Sbst.: 0.4006 g CO_2, 0.3163 g H_2O.

$C_{11}H_{18}N_2$. Ber. C 74.16, H 10.11.
Gef. » 73.90, » 10.24.

Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich und konnte weder aus Wasser noch Alkohol schön krystallisirt erhalten werden. Aus absolut-alkoholischer Lösung erhält man es durch Zusatz von trocknem Aether als nicht ganz rein weisses Pulver. Es ist sehr zerfliesslich, weshalb von einer Analyse abgesehen wurde. Schmp. 172—173°.

Das Platinchloriddoppelsalz, $C_5H_4N.C_2H_4.N(C_2H_5)_2.2HCl.PtCl_4$, erhält man aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Platinchlorid als pulvrigen, orange gefärbten Niederschlag, der sich beim Kochen klar löst und beim Erkalten in schönen, wie Goldschaum flimmernden Blättchen auskrystallisirt. Schmp. 226° unter Zersetzung.

Ber. Pt 33.14. Gef. Pt 33.05.

Das Golddoppelsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung als flockiger, eigelber Niederschlag aus, der sich beim Kochen klar löst und sich beim Erkalten in kleinen, nicht charakteristischen Krystallen ausscheidet. Schmp. 184°.

$C_{11}H_{18}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Ber. Au 45.95. Gef. Au 46.10.

Das neutrale Pikrat erhält man aus der alkoholischen Lösung der Base durch Zufügen von alkoholischer Pikrinsäurelösung in Form

ner, flimmernder Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmp. 163—164°.

0.7973 g Sbst.: 30 ccm N (13°, 743 mm).

$C_{11}H_{18}N_2.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 17.91. Gef. N 17.61.

Das basische Pikrat wird erhalten durch Zusammenbringen der einem Molekül Base entsprechenden Menge von einem Molekül Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und zwar Pikrinsäure zur Base. Das monopikrinsaure Salz scheidet sich in schimmernden Blättchen aus, die bedeutend leichter löslich sind als die des neutralen Salzes. Setzt man zu dieser Lösung noch Pikrinsäure, so scheidet sich sofort das viel schwerer lösliche, neutrale Salz in Blättchen aus. Der Schmelzpunkt ist 96—97°, also bedeutend niedriger.

0.2104 g Sbst.: 30.8 ccm N (15°, 762 mm).

$C_{11}H_{18}N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 17.20. Gef. N 17.18.

Das Quecksilbersalz erhält man aus der salzsauren Lösung durch Zusatz von viel Quecksilberchlorid als Trübung, die sich bald unter Bildung schöner Nadeln klärt. Schmp. 103—104°.

α-Monomethylaminoäthyl-pyridin, $C_5H_4N.C_2H_4.NH.CH_3$.

Theoretische Mengen von dem flüssigen Bromid und alkoholischer Methylaminlösung wurden im geschlossenen Rohr 14 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde eingedampft, in Wasser gelöst, mit Weinsäure schwach sauer gemacht und mit Aether ausgeschüttelt, um die bromhaltigen Producte zu entfernen; dann wurde mit Kali die Base abgeschieden und die oben aufschwimmende Oelschicht mit Aether extrahirt. Die mit geschmolzenem Kali getrocknete Base siedet bei 113—114° und 30 mm Druck. Sie ist farblos und riecht wie die Diäthylaminbase; sie ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform. Die salzsaure Lösung giebt mit Natriumnitrit ein öliges Nitrosoproduct, wodurch der secundäre Charakter nachgewiesen ist.

0.1914 g Sbst.: 0.4952 g CO_2, 0.1560 g H_2O.

$C_8H_{12}N_2$. Ber. C 70.59, H 8.83.
Gef. » 70.56, » 9.05.

Das Platinchloriddoppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung durch Fällen mit Platinchlorid in Form eines orangerothen Niederschlages, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in prachtvollen, 1—2 cm langen, gruppenweise verwachsenen Spiessen auskrystallisirt. Es enthält 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 110° leicht weggehen.

0.4339 g Sbst. bei 110°: 0.0263 g H_2O. — 0.2672 g trocknes Salz: 0.0955 g Pt.

$C_8H_{12}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2$ aq. Ber. H_2O 6.18, Pt 33.45.
Gef. » 6.06, » 33.57.

Das Golddoppelsalz wird aus der salzsauren Lösung durch Zugabe von Goldchlorid als flockiger, eigelber Niederschlag gefällt, der sich beim Kochen klar löst und beim Erkalten in kleinen, verwachsenen Nadeln auskrystallisirt. Schmp. 205° unter Zersetzung.

0.2229 g Sbst.: 0.1071 g Au.

$C_8H_{12}N_2.2HCl.2AuCl_3$. Ber. Au 48.30. Gef. Au 48.04.

Das neutrale Pikrat erhält man auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base; aus Alkohol umkrystallisirt, bildet es glänzende Nadeln, die in Wasser und Aether schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Schmp. 193—194°.

0.1943 g Sbst.: 31 ccm N (11°, 758 mm).

$C_8H_{12}N_2.2C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 18.85. Gef. N 18.97.

Das basische Pikrat erhält man durch Zusammenbringen molekularer Mengen Pikrinsäure und Base in alkoholischer Lösung in Form kleiner, tetragonaler Prismen. Schmp. 137—138°.

0.2222 g Sbst.: 36.4 ccm N (16°, 758 mm).

$C_8H_{12}N_2.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Ber. N 19.18. Gef. N 19.05.

α-Aminoäthyl-pyridin, $C_5H_4N.CH_2.CH_2.NH_2$.

Weitaus am schwierigsten lässt sich das Brom durch die primäre Aminogruppe ersetzen. Einmal muss die Temperatur von 100° auf 125° gesteigert werden, und andererseits bildet sich neben der primären Base in erheblicher Menge durch Einwirkung eines weiteren Moleküls Bromid auf die primäre Base die secundäre Base, die bedeutend höher siedet, also leicht zu trennen ist. Die Reaction verläuft folgendermaassen:

I. $C_5H_4N.C_2H_4Br + NH_3 = C_5H_4N.C_2H_4.NH_2, HBr$,

II. $C_5H_4N.CH_2.CH_2.NH_2 + C_5H_4N.C_2H_4.Br$
$= C_5H_4N.C_2H_4.NH.C_2H_4.C_5H_4N, HBr$.

Die Bildung einer tertiären Base in grösserer Menge wurde nicht beobachtet. Nach vielen Versuchen, u. a. auch mit verflüssigtem Ammoniak, lässt sich folgendermaassen am besten arbeiten. Das flüssige Bromid wird mit der 10-fachen Menge gesättigter, alkoholischer Ammoniaklösung 12 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Erkalten sind in den Röhren reichliche Mengen von Ammoniumbromid abgeschieden. Von denselben getrennt und eingedampft, hinterbleibt ein dunkelbrauner Syrup, der in absolutem Alkohol gelöst und mit Aether versetzt wird, wobei neben Ammoniumbromid, das sich in geringer Menge noch abscheidet, eine graue, lehmartige Substanz ausfällt. Dieselbe bildet, nach dem Trocknen zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, schimmernde, fast farblose Blättchen vom Schmp. 129°.

Es ist das monobromwasserstoffsaure Salz der primären Base, sich bei der Reaction bildet. Um die Basen zu erhalten, löst man den durch Abdunsten erhaltenen Syrup in Wasser, setzt bis zur schwach sauren Reaction Weinsäure zu und entfernt die bromhaltigen Producte durch Ausschütteln mit Aether. Die mit Alkali abgeschiedenen Basen wurden mit geschmolzenem Kali getrocknet und im Vacuum fractionirt destillirt. Das Quecksilber stieg sogleich auf 90—91° bei 12 mm Druck. Die übergehende Flüssigkeit war wasserklar und leichtflüssig. Nachdem ca. die Hälfte abdestillirt war, stieg das Quecksilber rasch auf 190—194°, und es hinterblieb nur ein geringer Rest. Die übergehende Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt und dickflüssig.

Die bei 91° siedende Base ist die primäre, die bei 190—194° übergehende die secundäre Base.

Die primäre Base wurde nochmals im Vacuum destillirt und zeigte dann den Sdp. 92—93° bei 12 mm Druck. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Chloroform; schwerer in Aether. Sie färbt Lakmus stark blau und bildet mit Salzsäure Nebel. Sie ist zweisäurig und giebt 2 Reihen von Salzen.

0.1965 g Sbst.: 0.4956 g CO_2, 0.1512 g H_2O.

$C_7H_{10}N_2$. Ber. C 68.85, H 8.20.
Gef. » 68.89, » 8.62.

Die Entstehung des **monobromwasserstoffsauren Salzes** wurde bereits erwähnt als Reactionsproduct bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromid. Es ist hygroskopisch und leicht löslich in Alkohol. Aus absolutem Alkohol erhält man es in schimmernden Blättchen. Schmp. 129°.

0.2247 g Sbst.: 0.2074 g AgBr.

$C_7H_{10}N_2.HBr$. Ber. Br 39.25. Gef. Br 39.40.

Das **Platinsalz** fällt in nicht zu verdünnter, salzsaurer Lösung der Base durch Zusatz von Platinchlorid in kleinen Nadeln aus. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in prachtvollen, gruppenweise verwachsenen Spiessen oder in langen, parallel verwachsenen Nadeln. Es schmilzt unter Zersetzung bei 232—233° und enthält 2 Mol. Krystallwasser, die bei 110° leicht weggehen.

0.3477 g Sbst.: 0.0186 g H_2O. — 0.3477 g Sbst.: 0.1184 g Pt.

$C_7H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2aq$. Ber. H_2O 5.63, Pt 34.30.
Gef. » 5.35, » 34.06.

0.2308 g getrocknetes Salz: 0.0840 g Pt.

$C_7H_{10}N_2.2HCl.PtCl_4$. Ber. Pt 36.7. Gef. Pt 36.4.

Das **Pikrat** erhält man aus der ätherischen Lösung durch Zusatz ätherischer Pikrinsäurelösung in Form dicker Ballen, die in

kochendem Alkohol leicht löslich sind. Aus letzterem Solvens scheiden sich centimeterlange, gelbe, dünne Nadeln ab, die bei 215—216° schmelzen.

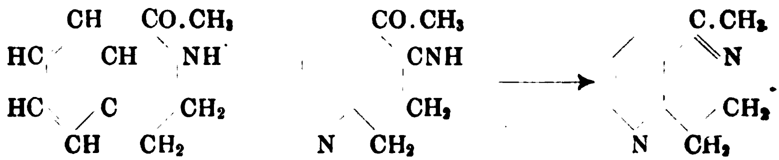
0.2103 g Sbst.: 35.0 ccm N (14°, 761 mm).

$C_7H_{10}N_2.2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 19.62. Gef. N 19.58.

Das Acetylderivat erhält man durch Mischen entsprechender Mengen von Base und Essigsäureanhydrid, wobei starke Erwärmung eintritt. Das Reactionsproduct wurde unter vermindertem Druck destillirt und gab neben überschüssigem Anhydrid und Essigsäure eine bei 175° constant siedende Flüssigkeit. Aus 10 g wurden 13 g gewonnen. Es ist ein dickes Oel, das in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Es reagirt nur ganz schwach basisch.

$C_7H_9N_2.COCH_3$. Ber. N 17.04. Gef. N 17.35.

Die Acetoaminobase erweckte insofern Interesse, als es möglich erschien, durch Condensation unter Wasseraustritt zu einem bicyclischen System zu gelangen, in welchem in beiden Ringen Stickstoff am Ringschluss betheiligt war. Eine solche Condensation wurde von Bischler und Napieralski[1]) bei einem ähnlich zusammengesetzten Körper, dem Phenyläthylacetamid, $C_6H_5.C_2H_4.NH.COCH_3$, ausgeführt. Sie erhielten dabei ein Derivat des Isochinolins. Die Acetoaminobase ist bis auf den Pyridinring an Stelle des Benzolringes analog constituirt.



Man konnte daher bei der Aehnlichkeit der Constitution beider Ringsysteme auch ein analoges Verhalten vermuthen. Die Versuche, welche mit P_2O_5, $ZnCl_2$ und rauchender Salzsäure als Wasser abspaltende Mittel durchgeführt wurden, ergaben jedoch kein entsprechendes Resultat. Mit Salzsäure wird glatt die Acetylgruppe abgespalten und die primäre Base regenerirt. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei Anwendung grösserer Mengen und anderer Bedingungen die Condensation gelingt.

Secundäre Base, $C_5H_4N.C_2H_4.NH.C_2H_4.C_5H_4N$.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Bromid in fast gleicher Menge neben der

[1]) Diese Berichte 26, 1905 [1893].

primären die secundäre Base, welche viel höher siedet, also leicht zu [illegible]en ist. Der Siedepunkt liegt unter 8 mm Druck bei 192°.

Das secundäre Amin ist schwach gelblich, dickflüssig, stark basisch und bildet mit Salzsäure Nebel. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Aether. Die Base ist dreisäurig. Der secundäre Charakter wurde durch Bildung eines Nitrosoderivates bewiesen. Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; aus absolutem Alkohol krystallisirt es in kleinen Nadeln.

Das Platinchloriddoppelsalz erhält man aus der salzsauren Lösung durch Platinchlorid als orange gefärbten Niederschlag, der sich in kochendem Wasser leicht löst und beim Erkalten in kleinen Nadeln auskrystallisirt. Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0.2776 g Sbst. (bei 110°): 0.0520 g H_2O. — 0.1609 g Sbst.: 0.0544 g Pt.

$(C_{14}H_{17}N_3.3HCl)_2.3PtCl_4 + 2aq$. Ber. H_2O 2.09, Pt 33.99.

Gef. » 1.88, » 33.91.

Das Pikrat gewinnt man in alkoholischer Lösung als einen dichten, gelben Niederschlag, der sich in viel wässerigem Alkohol beim Kochen löst und beim Erkalten in langen Nadeln krystallisirt. Schmp. 182—183°.

0.1704 g Sbst.: 27.3 ccm N (16.5°, 747.5 mm).

$C_{14}H_{17}N_3.3C_6H_2(OH)(NO_2)_3$. Ber. N 18.46. Gef. N 18.30.

Die salzsaure Lösung giebt, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, eine milchige Trübung eines Quecksilbersalzes, welches bald krystallinisch erstarrt. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in glänzenden, glimmerartigen Blättchen. Schmp. 121—122°.

Die Nitrosoverbindung, $C_5H_4N.C_2H_4.N(NO).C_2H_4.C_5H_4N$, erhält man durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung. Dasselbe scheidet sich aber erst auf Zusatz von Alkali als röthlich gefärbtes Oel am Boden ab. Wird mit Aether extrahirt, getrocknet und nachher der Aether verdunstet, so hinterbleibt ein schwach röthliches Oel von nicht mehr basischem Geruch. Die Nitrosoverbindung liefert mit Säuren Salze, da sie noch zwei unveränderte Pyridinstickstoffatome enthält. Die Nitrosobase wurde nicht analysirt, da die Menge zu einer Destillation nicht ausreichte.

Das Platinsalz, $C_5H_4N.C_2H_4.N(NO).C_2H_4.C_5H_4N.HCl.PtCl_4$, erhält man durch Zufügen von Platinchlorid zur salzsauren Lösung als orange gefärbten Niederschlag, der sich beim Kochen löst und beim Erkalten in orangerothen, verwachsenen Nadeln krystallisirt.

0.2355 g Sbst.: 0.069 g Pt.

Ber. Pt 29.34. Gef. Pt 29.27.

Einwirkung rauchender Jodwasserstoffsäure auf Picolylmethylalkin,

$$C_5H_4N.CH_2.CH(OH).CH_3 + 2HJ = C_5H_4N.CH_2.CHJ.CH_3, HJ.$$

Das nach Ladenburg[1]) dargestellte Alkin wurde mit der 5-fachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im geschlossenen Rohr bei 125° 14 Stunden erhitzt. Der farblose Röhreninhalt wurde mit Wasser verdünnt, vom Phosphor filtrirt, die Lösung mit concentrirter Pottaschelösung neutralisirt, wobei Trübung und gleichzeitig der typische Geruch dieser Halogenbasen auftritt, und die kühl gehaltene Lösung mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Jodbase leicht in Lösung geht. Die mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknete Lösung wird filtrirt und der Aether im Vacuum verdunstet. Die Jodbase bleibt als leicht flüssiges Oel von intensivem Geruch zurück. Sie ist schwerer als Wasser und darin schwer löslich. Die freie Base zersetzt sich ebenso leicht wie die Halogenbasen des Picolylalkins, weshalb eine Analyse unmöglich wurde.

Mit Salzsäure giebt die Base ein sehr leicht lösliches Salz, das sich nicht gut zur Analyse eignet. Mit Platinchlorid giebt die salzsaure Lösung einen fleischfarbigen, flockigen Niederschlag, der sich beim Erwärmen ohne Zersetzung leicht löst und beim Erkalten in kleinen, gruppenweise verwachsenen Nadeln krystallisirt. Farbe: schmutzig rothbraun. Schmelzpunkt unter vorheriger Bräunung bei 152—153° unter Zersetzung.

0.1400 g Sbst.: 0.0302 g Pt.

$(C_8H_{10}JN.HCl)_2.PtCl_4$. Ber. Pt 21.57. Gef. Pt 21.55.

Goldsalz und Pikrat sind Oele. Auch diese Base verwandelt sich nach längerem Stehen in einen festen, krystallisirten Körper, der nicht näher untersucht wurde, aber jedenfalls auch ein Pyridoniumjodid ist, was man an der auftretenden Rothfärbung beim Versetzen mit Kali erkennt.

[1]) Ann. d. Chem. 301, 124.

26. A. Thiel: Studien über das Indium.

[I. Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Januar 1903.)

Das Atomgewicht und einige neue Verbindungen.

Mit Rücksicht auf eine Mittheilung über eine im Gange befindliche Parallelantersuchung von anderer Seite[1]) halte ich es für angezeigt, einige Resultate einer von mir ausgeführten Arbeit über Indium schon jetzt bekannt zu geben, während alle Einzelheiten, wie Apparate, specielle Methoden, Beleganalysen, einer späteren, ausführlicheren Abhandlung vorbehalten bleiben.

Durch sorgfältige Reinigung von Indium, das theils käuflich erworben, theils aus bisher noch unbekanntem Vorkommen gewonnen wurde, habe ich reine Indiumsalze und aus diesen durch Elektrolyse reines Metall, und zwar in regulären[2]) Krystallen, erhalten. Die Dichte des krystallisirten Metalles wurde zu 7.12 $\left(\frac{13^0}{4^0}\right)$, der Schmelzpunkt zu 155° gefunden — letztere Zahl, die von der bisher geltenden erheblich abweicht, nach verschiedenen Methoden. Eine Bestimmung der Dampfdichte war selbst bei 1450° nicht möglich.

Die Feststellung des Verbindungsgewichtes wurde durch Synthese mehrerer Halogenverbindungen vergebens versucht, gelang jedoch zunächst durch Analyse von sublimirtem, unter völligem Ausschluss von Wasser dargestelltem Trichlorid. Das nach einer in Anlehnung an Versuche von Stas ausgearbeiteten Methode ermittelte Atomgewicht ist wesentlich höher als alle bisher gefundenen Zahlen, nämlich 115.08 ± 0.03 (bisher etwa 113.5). Versuche mit Tribromid und Oxyd bestätigen diesen Befund. Das Oxyd ist als Bestimmungsform für genaue Analysen in grösserem Maassstabe unbrauchbar, zumal da es keineswegs, wie bisher angenommen, völlig nichtflüchtig ist. Von noch unbekannten Verbindungen bezw. noch nicht genügend bekannten Erscheinungsformen sonst bekannter Derivate wurden dargestellt:

Oxyd in chlorfarbigen, stark glänzenden Krystallen, anscheinend Rhomboëdern; Sulfid, In_2S_3, als scharlachrothes Pulver, Oberflächen metallisch glänzend (ähnlich wie Jod), sowie in zinnoberrothen, säulenförmigen Kryställchen; Sulfür, In_2S, flüchtig, als Pulver schwarzbraun, mikroskopische Krystalle gelbbraun und durchsichtig; Fluorid, $InF_3.3H_2O$, in stark glänzenden, äusserst stark doppelbrechenden Krystallen von mässiger Löslichkeit (0.38 m-n), leicht zersetzlich;

---

[1]) Carl Renz, diese Berichte 36, 4394 [1903].

[2]) Vergl. eine krystallographische Untersuchung des von mir dargestellten Indiums durch A. Sachs, Zeitschr. für Krystall. 38, 495.

Oxychlorid, $InOCl$, als weisses, schwer lösliches Pulver; Monobromid, $InBr$, und Dibromid, $InBr_2$, ganz analog den Chloriden; ein gelegentlich beobachteter schwarzer Körper, der vermuthlich ein höheres Bromid darstellt, sowie eine aus geschmolzenem Trijodid bei geeigneter Behandlung darstellbare, sehr unbeständige, dunkelrothe Jodverbindung konnten noch nicht in einer für die Analyse ausreichenden Menge gewonnen werden.

Elektrolytisch als blanker Ueberzug abgeschiedenes Indium steht in der Farbe zwischen Silber und Platin; Platinkathoden werden dadurch in ähnlicher Weise in Folge der Bildung einer Legirung angegriffen wie durch Zink.

Reines Indium ist äusserst weich und lässt sich z. B. bequem mittels der Natriumpresse zu meterlangen Drähten formen.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie.

---

27. C. Loring Jackson und Latham Clarke: Ueber Additionsproducte mit Dimethylanilin.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

Additionsproducte, welche Dimethylanilin enthalten, wurden von Hepp[1]) entdeckt, der Derivate von 1.3.5-Trinitrobenzol, Pikramid und α-Trinitrotoluol darstellte. So viel wir jedoch finden können, ist über dieses Thema seit jener Zeit nicht mehr gearbeitet worden.

Unsere Aufmerksamkeit wurde durch einige Versuche über Additionsproducte des substituirten Orthochinons auf diesen Gegenstand gelenkt: Bei der Einwirkung von mit Alkohol verdünntem Dimethylanilin auf Tetrabromorthochinon erhielten wir einen sehr unbeständigen, violetrothen Körper. Derselbe krystallisirte schön, zersetzte sich aber von selbst im Laufe von drei Minuten bei gewöhnlicher Temperatur, während er unter Eiskühlung etwas länger unzersetzt gehalten werden konnte.

In der Hoffnung, beständigere Körper dieser Klasse zu erhalten und vielleicht durch das Studium ihrer Bildungsweise etwas mehr Licht auf ihre Constitution werfen zu können, haben wir Versuche mit über fünfzig verschiedenen Substanzen angestellt. Wir beschreiben in dieser Veröffentlichung einige der am besten charakterisirten Verbindungen, die wir bis jetzt erhalten haben.

---

[1]) Ann. d. Chem. 215, 358, 359, 365.

Alle diese Körper, wie auch diejenigen Hepp's, enthalten ein Molekül Dimethylanilin, verbunden mit einem Molekül der anderen Substanz. Ob auch Addition in anderem Verhältnisse vorkommt, kann erst durch weitere Experimente festgestellt werden.

Unsere interessanteste Entdeckung ist, dass substituirte Chinone mit Dimethylanilin ähnliche Additionsproducte wie mit Trinitrobenzol geben. Die Derivate mit Chloranil und Trichlorchinon wurden untersucht und durch ihre intensive blaue Farbe charakterisirt gefunden. Sie ähneln den Additionsproducten mit substituirten Nitrobenzolen darin, dass sie in Prismen krystallisiren und recht unbeständig sind, da sie schon bei minutenlangem Stehen an der Luft Dimethylanilin verlieren, obgleich diese Zersetzung erst nach Stunden oder Tagen eine vollständige ist. Der Rückstand ist in jedem Falle das völlig unveränderte zweite Additionsproduct. Ausgesprochene Farbe ist gleichfalls charakteristisch für die Additionsproducte, welche Nitrogruppen enthalten. Die Nuance ist hier jedoch roth, braun oder gelb; in keinem Falle konnten wir einen blauen Körper erhalten.

Der einzige allgemeine Schluss, der bisher aus unseren Untersuchungen gezogen werden kann, ist, dass der Ersatz aller Wasserstoffatome im symmetrischen Trinitrobenzol durch Halogen die Bildung der Additionsproducte nicht hindert. Unsere Beobachtungen deuten noch auf andere Verallgemeinerungen hin, die aber durch eine viel grössere Anzahl von Thatsachen gestützt sein müssen, ehe sie als sicher hingestellt werden können. Wir wollen diese Untersuchungen in den verschiedensten Richtungen fortsetzen und veröffentlichen diese Notiz in der Hoffnung, dass uns die Herren Fachgenossen für dieselben einige Zeit lassen werden. Wir haben das Studium auch anderer Stickstoffverbindungen bereits begonnen und beispielsweise gefunden, dass auch Pyridine sich wie Dimethylanilin verhalten, indem sie Additionsproducte bilden. Wir wollen unsere Untersuchungen auch auf Kohlenwasserstoffe ausdehnen[1]).

Zu Schmelzpunktbestimmungen müssen diese Körper frisch bereitet werden und noch feucht vom Dimethylanilin sein. Sie wurden durch schnelles Abdrücken mit Filtrirpapier getrocknet, worauf sie sofort in die Schmelzpunktsröhre gebracht wurden. Unter diesen Umständen wurden constante Resultate erhalten, nicht jedoch, wenn die trockne Substanz selbst nur für kurze Zeit im verkorkten Rohr stehen gelassen wurde, da dann schon Zersetzung eintrat und sich zu hohe Resultate ergaben.

---

[1]) Hepp, Ann. d. Chem. 215, 375.

Additionsproducte substituirter Nitrobenzole.

1.3.5-Trichlortrinitrobenzol und Dimethylanilin, $C_6Cl_3(NO_2)_3, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Das substituirte Benzol wurde in Dimethylanilin gelöst, bis die Lösung nahezu gesättigt war; dann wurde nach wenigen Minuten die dreifache Menge Alkohol zugegeben und der rothe Niederschlag zur Analyse durch Abpressen mit Filtrirpapier getrocknet. In Anbetracht der geringen Beständigkeit dieser Körper konnten sie nur so für die Analyse getrocknet werden.

0.2140 g Sbst. verloren 0.1530 g.

$C_{14}H_{11}Cl_3N_4O_6$. Ber. $C_6H_5.N(CH_3)_2$ 27.66.
Gef. » 28.50.

Die Substanz krystallisirt in braunrothen Prismen, die bei 78° schmelzen und aus kaltem Alkohol umkrystallisirt werden können. Sie verlieren Dimethylanilin, sobald sie der Luft ausgesetzt werden, und diese Dimethylanilinverflüchtigung ist nach vier Tagen eine vollständige.

1.3.5-Tribromtrinitrobenzol und Dimethylanilin, $C_6Br_3(NO_2)_3, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Dieser Körper wurde wie die Chlorverbindung hergestellt.

0.2941 g Sbst.: 0.2907 g AgBr.

$C_{14}H_{11}Br_3N_4O_6$. Ber. Br 42.03. Gef. Br 42.07.

Er krystallisirt in dunkelbraunen Prismen, die sich bei 50° unter Dimethylanilinabgabe zersetzen, jedoch erst bei viel höherer Temperatur schmelzen. Die der Luft ausgesetzten Krystalle färben sich in weniger als einer halben Stunde weiss.

3-Brom-2.4.6-trinitrotoluol und Dimethylanilin, $CH_3.C_6HBr(NO_2)_3, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Eine stark gesättigte Lösung des substituirten Toluols in Dimethylanilin wurde mehrere Stunden stehen gelassen und dann mit dem zweifachen Volumen Alkohol versetzt, der ein rothes Oel niederschlug, das beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte.[1]

0.1902 g Sbst.: 0.0831 g AgBr.

$C_{15}H_{15}BrN_4O_6$. Ber. Br 18.73. Gef. Br 18.59.

Der Körper bildet dunkelrothe Prismen, die bei 120° schmelzen.

1.3.4.5-Tetrachlor-dinitrobenzol und Dimethylanilin, $C_6Cl_4(NO_2)_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Das in Dimethylanilin aufgelöste Benzolsubstitutionsproduct wurde nach wenigen Minuten mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt.

0.3188 g Sbst.: 0.4256 g AgCl.

$C_{14}H_{11}Cl_4N_3O_4$. Ber. Cl 33.26. Gef. Cl 33.00.

Orangegelbe Prismen, die bei 113° schmelzen und beständig genug sind, um aus Aceton umkrystallisirt zu werden.

4-Brom-3.5-dinitrobenzoësäureäthylester und Dimethylanilin, $C_6H_2Br(NO_2)_2.COOC_2H_5, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Der Körper wurde aus einer stark concentrirten Lösung in Dimethylanilin mit sehr wenig Alkohol ausgefällt.

0.1355 g Sbst.: 0.0563 g AgBr.

$C_{17}H_{18}BrN_3O_6$. Ber. Br 18.18. Gef. Br 17.61.

Er bildet breite orangerothe Prismen, die bei 56° schmelzen.

1.3.5-Trijod-dinitrobenzol und Dimethylanilin, $C_6HJ_3(NO_2)_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Diese Substanz wurde aus ihrer Lösung in Dimethylanilin durch das doppelte Volumen Alkohol gefällt.

0.1240 g Sbst.: 0.1318 g AgJ.

$C_{14}H_{12}J_3N_3O_4$. Ber. J 57.12. Gef. J 57.70.

Blassgelbe Prismen, die bei ungefähr 160° schmelzen.

1.3.5-Trianilino-dinitrobenzol und Dimethylanilin, $(C_6H_5.NH)_3C_6H(NO_2)_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Eine concentrirte Lösung des Trianilinokörpers in Dimethylanilin wurde mehrere Stunden stehen gelassen, bis das Additionsproduct auskrystallisirte.

0.2027 g Sbst.: 26.2 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{32}H_{30}N_6O_4$. Ber. N 14.95. Gef. N 14.49.

Gut ausgebildete, dunkelbraunrothe Prismen, die bei 120° schmelzen.

Substituirte Chinone und Dimethylanilin.

Chloranil und Dimethylanilin, $C_6Cl_4O_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Eine starke Lösung von Chloranil in Dimethylanilin wurde nach wenigen Minuten mit dem fünffachen Volumen Alkohol behandelt.

0.1290 g Sbst.: 0.2018 g AgCl.

$C_{14}H_{11}Cl_4NO_2$. Ber. Cl 38.64. Gef. Cl 38.68.

Abgestumpfte schmale Prismen, dunkelblau mit Bronceglanz. Die Farbe der Lösung ist intensiv blau, geht aber bald durch Zersetzung des Additionskörpers in grün über. Diese Substanz, die bei 105° schmilzt, ist verschieden von dem violetblauen Farbstoff, den Greiff[1]) beschrieben, Meister, Lucius und Brüning[2]) patentirt und Wichelhaus[3]) untersucht hat. Ihre Bildung geht dem des Farbstoffs voraus. Wir wollen diesen Farbstoff weiter untersuchen.

[1]) Diese Berichte 12, 1610 [1879]. [2]) Ibid. 13, 212, 2100 [1880].
[3]) Ibid 14, 1952 [1881].

Trichlorchinon und Dimethylanilin, $C_6HCl_3O_2, C_6H_5.N(CH_3)_2$.

Dieser Körper wurde wie der mit Chloranil dargestellt.

0.2087 g Sbst.: 0.2535 g AgCl.

$C_{14}H_{12}Cl_3NO_2$. Ber. Cl 32.03. Gef. Cl 30.76.

Schmale abgestumpfte Prismen von dunkelblauer Farbe mit Bronceglanz, die bei 65° schmelzen. Beständiger gegen Lösungsmittel als der Chloranilkörper, da ohne wahrnehmbare Zersetzung in Aceton, Aether oder Benzol löslich, jedoch wie der Chloranilkörper zersetzlich beim Stehenlassen an der Luft.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Harvard-University, den 16. December 1903.

28. Heinrich Goldschmidt: Ueber die isomeren *m*-Nitrobenzaldoxime.

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

In dem eben erschienenen Heft der Berichte[1]) las ich zu meinem nicht geringen Erstaunen die Mittheilung der HHrn. Ciamician und Silber, dass das von mir und Ernst[2]) beschriebene *m*-Nitrobenzsynaldoxim, für welches wir damals den Schmp. 116—118° angaben, ein Gemenge von Antialdoxim mit verhältnissmässig wenig Synaldoxim sein solle. Sie fügen hinzu, dass sie nach Beckmann's Methode aus dem Antialdoxim einen bei 95—100° schmelzenden Körper erhalten haben, der nach ihrer Meinung mehr von dem Synoxim enthalten soll, als das von uns beschriebene Präparat.

Diese Behauptung hatte nicht grosse Wahrscheinlichkeit für sich. Ich habe später mit meinen Schülern so oft mit den Nitrobenzaldoximen gearbeitet[3]), dass ein solcher Irrthum uns kaum hätte entgehen können. Trotzdem habe ich mich veranlasst gesehen, die Sache noch einmal zu untersuchen. Ich stellte mir also nach bekannter Methode aus *m*-Nitrobenzaldehyd (von Kahlbaum bezogen) und Hydroxylamin das *m*-Nitrobenzantialdoxim dar. Die Beobachtung der HHrn. Ciamician und Silber, dass der Schmelzpunkt dieser Verbindung etwas höher liegt, als der Entdecker derselben, Gabriel[4]), angiebt, kann ich bestätigen. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus stark mit Wasser verdünntem Alkohol konnte ich ein bei 121—122°

[1]) Diese Berichte 36, 4270 [1903]. [2]) Diese Berichte 23, 2170 [1890].
[3]) Diese Berichte 24, 2808 [1891]; 26, 2099 [1893]; 28, 2019 [1895].
[4]) Diese Berichte 15, 3060 [1882].

schmelzendes Präparat erhalten. Die Umlagerung nahm ich in folgender Weise vor: 1 g Aldoxim wurde in 20 ccm über Natrium getrocknetem Aether gelöst. In die Lösung wurde unter Ausschluss der Luftfeuchtigkeit so lange scharf getrocknetes Salzsäuregas eingeleitet, bis der entstehende weisse Niederschlag von salzsaurem Oxim sich nicht mehr vermehrte. Nun wurde der Niederschlag auf ein Filter gebracht, rasch abgesaugt und sammt dem Filter in Sodalösung geworfen. Der entstehende, schwach gelblich gefärbte Körper wurde abgesaugt, gewaschen und auf einem Thonteller abgepresst. [Der Schmelzpunkt lag bei 118—119°. Nun konnte möglicher Weise das ursprüngliche Aldoxim zurückgebildet sein. Um dies zu entscheiden, wurde ein Körnchen des Körpers auf einem Objectträger in Aether gelöst und die nach Verdunstung des Aethers zurückbleibende Krystallisation unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung untersucht. Es zeigte sich, dass sich kleine, glänzende Prismen gebildet hatten, die sich in ihrem Aussehen von dem gewöhnlichen Nitrobenzaldoxim stark unterschieden. Mein College, Prof. Hiortdahl, hatte die grosse Liebenswürdigkeit, Krystalle der Substanz, die durch langsame Verdunstung einer kalt bereiteten, alkoholischen Lösung gewonnen waren, krystallographisch zu untersuchen. Er theilt mir darüber Folgendes mit: Langgestreckte, unter einem Winkel von 20—25° abgeschnittene Tafeln, mit prismatischen und dematischen Zuschärfungen, die sich oft wiederholen bis zu briefcouvertartigem Aussehen. Die Auslöschungsrichtung bildet einen Winkel von 10—15° mit der Längsrichtung. Zum Vergleich wurde das Antialdoxim in gleicher Weise untersucht. Aus ätherischer Lösung werden sehr charakteristische, lancettförmige Nädelchen erhalten, aus Benzol lange, dünne Tafeln, die Hr. Prof. Hiortdahl als rectangulär erklärte. Ich sage auch an dieser Stelle meinem Collegen verbindlichen Dank für seine Bemühung.

Die beiden Oxime unterscheiden sich ausser durch ihre Krystallform auch durch die verschiedene Löslichkeit in Aether und Benzol. Wie auch bei anderen Oximpaaren beobachtet wurde, ist die Synverbindung schwerer löslich als die Antiverbindung.

Eine Probe des Synoxims wurde in trocknem Aether gelöst. Da sich nach einigen Stunden noch nichts ausgeschieden hatte, wurde das Kölbchen mit der Lösung in einen auf 25° angeheizten Thermostaten gehängt, um den Aether zu vertreiben. Anfänglich schieden sich Krystalle ab, die bei 116° schmolzen. Als der Aether ganz vertrieben war, hinterblieb eine Krystallmasse, die bei 91° zu schmelzen begann. Es musste also eine Umlagerung eines Theils des Oxims eingetreten sein. Eine frisch bereitete Lösung des Synoxims in Aether hinterliess bei raschem Verdunsten die oben beschriebenen Prismen vom Schmp. 118—119°.

Als das Synoxim aus warmem Benzol umkrystallisirt wurde, wie es Ciamician und Silber angeben, wurde ein Körper erhalten, der bei 95° zu sintern begann und bei ca. 110° völlig geschmolzen war. Offenbar war auch hier eine partielle Umlagerung eingetreten.

Wurden ungefähr gleiche Mengen der beiden Oxime gemischt und mit einem Pistill verrieben, so trat beim Erhitzen meist schon bei 91° Sinterung ein, vollständige Schmelzung erst über 100°. Mitunter blieb die Sinterung aus, und erst bei 118° trat Schmelzung ein. Wurde aber das Gemenge in trocknem Aether gelöst und dieser rasch verdunstet, so begann der Rückstand jedes Mal schon bei 90° zu schmelzen und war bei 94° ganz verflüssigt. Dieser Versuch, der für die Nichtidentität der beiden Oxime wohl beweisend ist, wurde mit genau abgewogenen Mengen der beiden Isomeren wiederholt und mehrfach variirt.

I. 1 Th. Synoxim und 1 Th. Antioxim schmolzen zwischen 90° und 94° zu einer trüben Flüssigkeit, die erst bei ca. 115° ganz klar wurde.

II. 4 Th. Synoxim und 1 Th. Antioxim schmolzen zwischen 90° und 94° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit.

III. 1 Th. Synoxim und 4 Th. Antioxim schmolzen zwischen 108° und 112°.

Aus dem hier Mitgetheilten geht wohl mit grosser Sicherheit hervor, dass das durch die Beckmann'sche Reaction erhaltene Product vom Schmp. 118—119° nicht eine Mischung von Antialdoxim mit etwas Synaldoxim sein kann, sondern dass hier das Synaldoxim selbst vorliegt, vielleicht noch mit einer sehr kleinen Menge Antialdoxim verunreinigt. Auffällig ist nur, dass beide Isomeren nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen sollen, während ja sonst die Synaldoxime höher schmelzen, als die entsprechenden Antialdoxime. Ich bin aber in der Lage, diese Anomalie aufzuklären. Als einmal ein mit Synaldoxim vom Schmp. 118—119° beschicktes Schmelzröhrchen in ein auf 105° erwärmtes Bad getaucht wurde, trat sofort eine Schmelzung ein, im nächsten Augenblick erstarrte aber die geschmolzene Masse zu einem Magma von feinen Nädelchen. Dieser Versuch wurde mit einer grösseren Substanzmenge wiederholt, und die Untersuchung des Schmelzproductes zeigte, dass sich reines Antialdoxim gebildet hatte. Das Antialdoxim selbst liess sich, wie ein Versuch ergab, durch plötzliches Einbringen in ein Bad von 105° nicht zum Schmelzen bringen, ebensowenig Synaldoxim, das vorher langsam bis 115° erwärmt war. Nun wurde untersucht, bis zu welchen Temperaturen herab frisches Synaldoxim dieses Phänomen der Schmelzung und Wiedererstarrung zu geben vermag. Bei 100°, 95° und 90° trat

die Erscheinung noch auf, bei 85° war hingegen keine Schmelzung mehr wahrzunehmen. Als aber das Synaldoxim, das einige Minuten auf 85° erwärmt worden war, unter dem Mikroskop untersucht wurde, erwies es sich als ganz in Antialdoxim verwandelt. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass das Synaldoxim schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur in Antialdoxim übergeht, und der Schmelzpunkt dieses letzteren Körpers ist es, den man beobachtet. Bringt man das Synaldoxim in ein Bad von 90° oder einer noch höheren Temperatur, so findet der Uebergang in der Weise statt, dass zunächst die oben erwähnte, bei 90—94° schmelzende Mischung entsteht, die sich verflüssigt, bei weiterem Verlauf der Umwandelung aber schliesslich ganz in Antialdoxim übergeht, das bei diesen Temperaturen nicht im flüssigen Zustand bestehen kann. Ich vermuthe nach den oben mitgetheilten Schmelzerscheinungen der Gemenge der beiden Oxime, dass die beiden Isomeren Mischkrystalle zu geben im Stande sind. Zu einer näheren Untersuchung dieser Verhältnisse fehlt mir leider jetzt die Zeit. Es scheint mir aber nur so verständlich, dass die zusammen aus Lösungen abgeschiedenen Mischungen bei 90—94° schmelzen. Hätte man es mit einem blossen Gemenge zu thun, so müsste wohl das vorhandene Synaldoxim schon vorher in Antialdoxim übergehen, und der Schmelzpunkt müsste gegen 121° liegen.

Nachdem nun nachgewiesen ist, wie leicht das *m*-Nitrobenzsynaldoxim durch die Wärme in das Isomere verwandelt wird, ist es auch leicht verständlich, warum der Körper beim Belichten in Antialdoxim übergeht, während nach der sehr interessanten Beobachtung der HHrn. Ciamician und Silber *o*- und *p*-Nitrobenzantialdoxim durch Belichtung in die Synaldoxime übergeführt werden. Ich vermuthe, dass es sich bei weiterer Untersuchung der Lichtwirkung auf Aldoxime zeigen wird, dass noch mehr Synaldoxime hierbei zu Antialdoximen isomerisirt werden, so z. B. dürfte sich das sehr labile Benzsynaldoxim so verhalten. Jedenfalls glaube ich, dass die Vermuthung der HHrn. Ciamician und Silber, die Configuration der beiden *m*-Nitrobenzaldoxime sei unrichtig bestimmt, unhaltbar ist. Ich habe früher festgestellt, dass sich das *m*-Nitrobenzsynaldoxim bei der Alkylirung, der Cyanatreaction etc., genau so, wie andere Synaldoxime verhält. Ferner konnte ich nachweisen, dass das mittels der Beckmann'schen Reaction erhaltene Aldoxim eine schwächere Säure ist als das direct aus dem Aldehyd erhaltene[1]), was wieder mit dem Verhalten anderer Aldoximpaare übereinstimmt. Hantzsch[2]) hat gezeigt, dass das Acetat dieses Aldoxims die für die Acetylverbindungen der Synaldoxime charakteristische Spaltung in Essigsäure und Nitril giebt. Ich kann noch hinzu-

[1]) Diese Berichte 28, 2019 [1895]. [2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 525.

fügen, dass nach einer noch nicht veröffentlichten reactionskinetischen Untersuchung des Hrn. Dr. Fritz Hanfland, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde, die Synaldoxime mit viel grösserer Geschwindigkeit esterificirt werden als die Antialdoxime. Das nach Beckmann umgelagerte Nitrobenzaldoxim zeigte nun eine Esterificirungsconstante, die ca. sechsmal so gross ist wie die des direct aus Aldehyd erhaltenen Oxims. So dürfte also der fragliche Körper der Synreihe erhalten bleiben.

Meinem Privatassistenten, Hrn. dipl. Chemiker Moritz Eckardt, sage ich für seine thatkräftige Unterstützung bei diesen Versuchen meinen besten Dank.

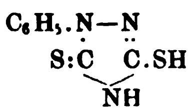
Christiania, Universitätslaboratorium.

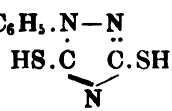
29. S. F. Acree und O. W. Willcox: Ueber 1-Phenyl-3.5-dithiourazol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität von Utah.]
(Eingegangen am 2. Januar 1904.)

Die Arbeit, über welche wir im Folgenden kurz berichten wollen, wurde bereits im Wintersemester 1901/02 in Angriff genommen[1]), erlitt aber in Folge Abwesenheit des Einen von uns eine Unterbrechung. Da die Versuche jetzt wieder fortgeführt werden, möchten wir schon an dieser Stelle von den bisherigen Ergebnissen Mittheilung machen.

Phenylurazol[2]) und 1-Phenyl-3-thiourazol[2]) haben die der Formel I entsprechende Keto-Enol-Structur und verhalten sich wie einbasische Säuren. Bei der weiteren Ausarbeitung des Gebiets der Urazolchemie erschien es besonders wünschenswerth, Urazole mit Diënol-Structur (II) kennen zu lernen. Wir erwarteten, dass das 1-Phenyl-3.5-dithiourazol ein Diënol der letzterwähnten Formel sein und dementsprechend sich wie eine starke, zweibasische Säure verhalten würde. Da die Verbindung jedoch bei der Titration in Gegenwart von Phenolphtaleïn nur

I. 

II. 

ein Mol. Alkali zur Absättigung verbraucht, so gingen unsere Wünsche nicht ganz in Erfüllung. Immerhin schliesst, worauf schon früher

[1]) Acree, Amer. chem. Journ. 27, 126.

[2]) Acree, diese Berichte 36, 3139 [1903].

hingewiesen wurde[1]), das Verhalten bei der Titration die Möglichkeit nicht aus, dass in Wirklichkeit ein Diënol der Formel II vorliegt. Wir werden deshalb unsere Untersuchungen über diese Substanz noch fortsetzen und hoffen, schon in nächster Zeit Weiteres mittheilen zu können.

Experimentelles.

α-Thioncarbäthoxy-phenyl-3-thiosemicarbazid, $C_6H_5.N(CS.OC_2H_5).NH.CS.NH_2$.

Der für die vorliegende Arbeit erforderliche Chlorthionkohlensäureester wurde nach dem Verfahren von Klason[2]) durch Einwirkung von Thiophosgen auf alkoholisches Kali dargestellt. Die Ausbeuten waren jedoch sehr klein.

Zu 4 g Phenylthiosemicarbazid, die in 100 ccm Aceton gelöst waren, wurden 3 g Chlorthionkohlensäureester gefügt und das Gemisch 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachdem dann das Aceton abdestillirt war, wurde der Rückstand in Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt und der sich abscheidende Niederschlag noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Das Product schmolz dann bei 173° unter Zersetzung.

0.1339 g Sbst.: 22.5 ccm N (14°, 640 mm [corr.]). — 0.0366 g Sbst.: 0.1687 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{13}ON_3S_2$. Ber. N 16.47, S 25.10.
Gef. » 16.63, » 24.02.

Das

1-Phenyl-3.5-dithiourazol

entstand, als 6 g des soeben beschriebenen Esters mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge Natriumhydroxyd in wässriger Lösung 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Als die filtrirte Lösung dann mit Salzsäure angesäuert wurde, schied sich das Urazol als weisser Niederschlag ab. Beim Aufbewahren färbt sich die Substanz gelb; nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt sie bei 181°.

0.1183 g Sbst.: 25 ccm N (15°, 628 mm [corr.]). — 0.0941 g Sbst.: 0.2076 g $BaSO_4$.

$C_8H_7N_3S_2$. Ber. N 20.09, S 30.62.
Gef. » 20.49, » 30.29.

Das Phenyldithiourazol lässt sich bei Gegenwart von Phenolphtaleïn mit 1 Mol.-Gew. Alkali scharf titriren und bildet auch ein Monosilbersalz, das ebenfalls analysirt worden ist.

Universität von Utah, 1. Januar 1904.

---

[1]) Acree, diese Berichte 36, 3139, Anm. [1903].

[2]) Diese Berichte 20, 2384 [1887].

30. A. E. Tschitschibabin: Eine neue allgemeine Darstellungsmethode der Aldehyde[1]).

(Eingegangen am 28. December 1903.)

Die bekannten schönen Arbeiten von Grignard mit magnesiumorganischen Verbindungen machten die klassischen Synthesen von Frankland, Butlerow, Saitzew und anderen russischen Chemikern sehr zugänglich und bequem zur Ausführung und gestatteten, diese Synthesen auf die verschiedensten Klassen der organischen Körper anzuwenden. Weitere Arbeiten von Grignard selbst und seinen Schülern, wie auch von anderen, grösstentheils französischen Chemikern dehnten diese Synthesen so weit aus, dass man jetzt mit Hülfe der magnesiumorganischen Verbindungen fast alle Klassen der sauerstoffhaltigen, organischen Körper darstellen kann, wie tertiäre, secundäre und primäre Alkohole (Grignard), Glykole (Valeur), Ketone (Blaise), Carbonsäuren (Grignard), Oxysäuren (Grignard), Ketonsäuren (Blaise) u. A.[2]) . . Ausserdem hat man vermittelst magnesium-organischen Verbindungen noch verschiedene Kohlenwasserstoffe (Tissier, Grignard), Thiosäuren (Houben, Kesselkaul), alkylirte Hydroxylamine (Moureu) u. s. w. dargestellt.

Aus den wichtigsten Gruppen der sauerstoffhaltigen, organischen Körper wurden bis zur letzten Zeit nur die Aldehyde weder mit zinkorganischen, noch mit magnesium-organischen Verbindungen synthesirt. Jetzt ist auch diese Lücke durch die Arbeiten von L. Gattermann und F. Maffezolli[3]), von Bouveault[4]) und auch durch diese meine Arbeit[5]) ausgefüllt.

Wie ich der Russischen phys.-chem. Gesellschaft mittheilte[6]), habe ich auch die Bildung der Aldehyde bei Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den Ameisensäureester nachgewiesen. Namentlich wurden von mir auf diese Weise der Benzaldehyd und der

[1]) Mitgetheilt in der Sitzung der Russischen phys.-chem. Gesellschaft am 4. December.

[2]) Aus zahlreichen Arbeiten, welche Anwendungen dieser Synthesen enthalten, seien hier die von Jotsitsch, Zelinsky, Klage's u. A. als besonders erfolgreich genannt.

[3]) Diese Berichte 36, 4152 [1903].

[4]) Compt. rend. 137, 987.

[5]) Als ich die Resultate meiner Arbeit der Russischen phys.-chem. Gesellschaft mittheilte, waren mir die genannten Arbeiten noch unbekannt, da sie erst später gedruckt erschienen.

[6]) Siehe Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellsch. 35, 222. (Protocoll der Sitzung vom 4. December.)

Propionaldehyd dargestellt. Die Ausbeuten an Aldehyd waren aber sehr gering, kaum einige Procente überschreitend. Die von mir angekündigten Versuche, welche zum Ziele hatten, die Ausbeuten zu verbessern, werden jetzt, nach Erscheinen der Abhandlung von Gattermann und Maffezolli, von uns nicht fortgeführt.

Weit bessere Resultate gab mir eine zweite Reaction, die von mir entdeckt wurde, nämlich die Einwirkung von magnesium-organischen Verbindungen auf den Orthoameisensäureester. Auf die Untersuchung dieser Reaction brachte mich die Voraussetzung, dass bei Einwirkung der genannten Körper eine Umsetzung der Radicale stattfinden kann, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$HC\begin{matrix}\diagup OR\\ -OR\\ \diagdown OR\end{matrix} + R_1.MgJ = HC\begin{matrix}\diagup R_1\\ -OR\\ \diagdown OR\end{matrix} + ROMgJ,$$

wobei sich die Acetale bilden müssen, welche sodann durch Verseifen mit verdünnten Säuren in Aldehyde übergeführt werden können.

Diese Voraussetzung wurde durch die Versuche völlig bestätigt[1]), wie man aus dem Folgenden ersehen kann. Ich habe nach dieser Methode in verschiedenen Gebieten Aldehyde mit allerdings wechselnden Ausbeuten dargestellt, die jedoch in vielen Fällen ziemlich gut sind und in einzelnen wenig zu wünschen übrig lassen. Vor allem besitzt die Methode nicht unbedeutende Allgemeinheit, ist sehr bequem zur Ausführung und bahnt wegen der bekannten Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe einen breiten Weg zur Ausführung der verschiedenen Synthesen.

Die Untersuchung der Reaction ist noch nicht beendigt, und ich hätte den Wunsch, dass die Fachgenossen mir noch einige Zeit zur ruhigen Ausarbeitung der von mir entdeckten Methode und deren Ausbreitung nach allen Richtungen überlassen.

Die Bedingungen, unter welchen ich arbeitete, bestehen in Folgendem. Die molekularen Mengen des Orthoameisensäureesters und der magnesium-organischen Verbindungen wurden in Aetherlösungen zusammengemischt. Hierbei tritt bisweilen eine Reaction ein, die durch Erwärmen und in einigen Fällen auch durch Auftreten des Niederschlags nachweisbar ist. Das gebildete Product enthält aber noch nicht das Acetal. Die eigentliche Reaction beginnt erst nach Abdestilliren des Aethers und ist von heftiger Erwärmung begleitet. Das Product stellt eine feste oder dicke, ölige Substanz dar, die beim Zerlegen mit schwach angesäuertem Wasser das Acetal als Oel ausscheidet. Die

[1]) Wenigstens soweit es das Endproduct betrifft.

Acetale konnten durch Fractioniren in reinem Zustande ausgeschieden werden; durch Verseifen mit verdünnten Säuren bildeten sich die Aldehyde.

Bis jetzt habe ich folgende Aldehyde dargestellt:

1. Aus Magnesium-äthyljodid etwa 25 pCt. der theoretischen Menge des gewöhnlichen Acetals.

2. Aus Magnesium-propyljodid: durch die Nähe der Siedepunkte von Acetal und Orthoameisensäureester konnte das Acetal nicht in reinem Zustande erhalten werden. Durch Verseifen mit normaler Schwefelsäure und Ueberführen in die $NaHSO_3$-Verbindung wurde jedoch reiner normaler Butyraldehyd (Sdp. 75°, d° —0.9103) ausgeschieden (Ausbeute 22 pCt.).

3. Aus Magnesium-isoamylbromid wurde das noch unbekannte Acetal des Isopropylessigsäurealdehyds, welches bei 180—182° siedet, dargestellt (Ausbeute 80 pCt.).

4. Aus Magnesium-Phenylbromid wurde das Acetal des Benzaldehyds erhalten. (Sdp. 220—222°). Ausbeute 45 pCt. Das Acetal wurde in Aldehyd umgewandelt, welcher nach Ueberführen in die $NaHSO_3$-Verbindung scharf bei 179° siedete.

5. Aus Magnesium-Benzylchlorid bildet sich das bis jetzt unbekannte Acetal des Phenylessigsäurealdehyds, welches bei 245—246° siedet (Ausbeute 62 pCt.). Das Acetal wurde ebenfalls in den Aldehyd umgewandelt.

6. Aus Magnesium-Parabromphenylbromid (erhalten aus Magnesium und Paradibrombenzol in ätherischer Lösung) und Verseifen des Acetals wurden etwa 40 pCt. der theoretischen Menge des reinen *p*-Brombenzaldehyds (Schmp. 57°) erhalten.

7. Magnesium-Bromanisylbromid (erhalten durch Bromiren des Anisols) gab etwa 15 pCt. des reinen Anisaldehyds (aus der $NaHSO_3$-Verbindung).

Daneben wurden noch aus Magnesium-Allyljodid und Magnesium-Menthylbromid die Aldehyde erhalten, die jedoch noch nicht in reinem Zustande ausgeschieden wurden.

Die ausführliche Beschreibung der Versuche, sowie die analytischen Daten werde ich in kurzer Zeit mittheilen.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, Landwirthschaftliches Institut, 19. December 1903.

31. B. Glasmann: Ueber eine jodometrische Methode zur Bestimmung des Urans in den Uranylverbindungen.

(Eingegangen am 7. Januar 1904.)

Alfred Stock und Cornelius Massaciu (diese Berichte 33, 548 [1900]; 34, 467 [1901] haben die Reaction des Jodid-Jodat-Gemisches mit den Salzen der Oxyde des Chroms, Aluminiums und Eisens, im Sinne der folgenden Gleichungen:

1. $Fe_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$,
2. $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$,
3. $Cr_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$,

zu einer gewichtsanalytischen Bestimmung der letzteren Elemente angewandt. In analoger Weise reagirt nun, nach unserer Untersuchung, das Jodid-Jodat-Gemisch mit den Uranylsalzen:

$$3UO_2(NO_3)_2 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 3UO_2(OH)_2 + 6KNO_3 + 3J_2.$$

Diese Reaction erfordert in der Kälte, ebenso wie bei den oben angegebenen Verbindungen, sehr lange Zeit, um einigermaassen vollständig zu sein; in der Wärme aber vollzieht sie sich, selbst in verdünnten Lösungen, innerhalb einiger Minuten quantitativ, sodass sie mit Vortheil zu einer Jodometrie des Urans dienen kann, weil die meisten anderen Methoden theilweise oder gänzlich bei Bestimmung des Urans in Gegenwart von Phosphorsäure und Erdalkalien versagen.

Ausführung der Bestimmung.

Die Lösung des Uranylsalzes muss neutral oder sehr schwach sauer sein. Bei einem Säureüberschuss neutralisirt man mit Natrium- oder Kalium-Carbonat bis zur beginnenden Fällung, und löst den entstandenen Niederschlag in einigen Tropfen verdünnter Säure wieder auf. Die so hergestellte, fast neutrale Lösung bringt man in eine 300 ccm fassende Destillationsretorte, die einerseits einen eingeschliffenen, bis nahe zum Boden führenden Hahntrichter, andererseits das Ableitungsrohr trägt, welches in die beiderseits offene Vorlage eingeführt werden kann. Die Letztere wird mit der genügenden Menge Kaliumjodidlösung beschickt und kann durch ein mit derselben Lösung gefülltes Perlrohr verschlossen werden. Nach Einführung des Ableitungsrohres in die Vorlage wird die in der Destillationsretorte befindliche Lösung des Uranylsalzes mit Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt, mit Wasser auf 120 ccm verdünnt, der Trichter eingeführt, der durch allmähliche Jodausscheidung dunkel gefärbte Kolbeninhalt über einer kleinen Flamme auf dem Drahtnetz langsam angewärmt und das Jod schliesslich durch Sieden, welches durch Einleiten von Wasserdampf durch den Hahntrichter unterstützt wird, in die durch auffliessendes Wasser gekühlte Vorlage übergetrieben und

bis auf 50 ccm concentrirt. Man zieht sodann, bei untergehaltener Flamme, den Apparat, am Stativ anfassend, aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas hinein ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titrirt mit Thiosulfat.

Die ganze Operation dauert ungefähr 20 Minuten. Man verwende zur Ausführung der Methode 0.2—0.3 g der Uranylverbindung.

Zur Prüfung der Methode diente eine wässerige Lösung von $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 3H_2O$. Das Präparat war von Merck bezogen und wurde durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt.

In abgemessenen Mengen derselben wurde der Urangehalt nach zwei bekannten Methoden bestimmt. Erhalten wurden folgende Resultate:

1. Fällung mit Ammoniak.

25 ccm der Uranlösung lieferten 0.1369 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0.1162 g Ur.

2. Fällung mit Quecksilberoxyd[1]).

50 ccm der Uranlösung lieferten 0.2742 g Uranoxyduloxyd, entsprechend 0.2327 g Ur.

25 ccm der Uranlösung enthalten demnach 0.1162 g Uran.

Nunmehr wurden abgemessene Mengen derselben Uranlösung mit festem Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt (auf 0.2 g Uranylacetat: 0.15 g KJ + 0.05 g KJO_3) und in oben beschriebener Weise der Destillation unterworfen.

Die hierbei erhaltenen Resultate zeigen recht gute Uebereinstimmung mit jenen auf dem directen Wege durch Fällung mit Ammoniak oder Quecksilberoxyd erhaltenen und sind in folgender Tabelle aufgeführt.

Analytische Belege.

1 ccm Jodlösung = 0.004477 g Jod = 0.004230 g Uran.

1 ccm Thiosulfatlösung = 1.30 ccm Jodlösung.

Angewandte Uranlösung	Zugefügtes		Differenz Jod	Hieraus sich ergebender Urangehalt in 25 ccm der Lösung	Differenz
	Jod	$Na_2S_2O_3$			
ccm	ccm	ccm	ccm	g	mg
22.84	6.89	24.56	25.04	0.1159	— 0.3
22.82	6.17	24.04	25.07	0.1161	— 0.1
22.30	7.80	22.85	24.50	0.1162	0
29.40	10.98	33.38	32.41	0.1158	— 0.4
23.51	10.69	28.10	25.83	0.1162	0
14.36	12.44	21.73	15.80	0.1163	+ 0.1
14.06	13.84	22.53	15.44	0.1161	— 0.1

[1]) Zeitschr. für analyt. Chem. 26, 633; Ann. d. Chem. 233, 143.

Die folgenden Tabellen enthalten die Resultate der Uranbestimmungen, die in Gegenwart von Erdalkalien ausgeführt worden sind.

Abgemessene Mengen der Uranlösung wurden mit der Lösung der chemisch reinen Salze der Erdalkalien und mit einem Ueberschuss von Kaliumjodid und Kaliumjodat versetzt und der Destillation unterworfen.

Uranylacetat + Chlorcalcium.

Angewandt $CaCl_2$ g	Angewandt Uranlösung ccm	Angewandt Uran g	Gefunden Uran g	Differenz mg
0.1201	25	0.1162	0.1164	+ 0.2
0.2402	25	0.1162	0.1160	— 0.2

Uranylacetat + Chlorbaryum.

Angewandt $BaCl_2$ g	Angewandt Uranlösung ccm	Angewandt Uran g	Gefunden Uran g	Differenz mg
0.1231	25	0.1162	0.1157	— 0.5
0.2462	25	0.1162	0.1163	+ 0.1

Uranylacetat + Chlorstrontium.

Angewandt $SrCl_2$ g	Angewandt Uranlösung ccm	Angewandt Uran g	Gefunden Uran g	Differenz mg
0.1183	25	0.1162	0.1162	0
0.2366	25	0.1162	0.1158	— 0.4

Uranylacetat + Chlormagnesium.

Angewandt $MgCl_2$ g	Angewandt Uranlösung ccm	Angewandt Uran g	Gefunden Uran g	Differenz mg
0.1245	25	0.1162	0.1160	— 0.2
0.2490	25	0.1162	0.1163	+ 0.1

Odessa, den 19. December 1903.

Privatlaboratorium des Verfassers.

32. R. Stoermer und Ed. Oetker: Ueber einen Alkohol des Cumarins und seine Ueberführung in einen solchen des Cumarons.

[XVII. Abhandlung aus dem Cumarongebiet.]

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

(Eingegangen am 30. Decemb. 1903; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. H. Simonis.)

Primäre Alkohole der Cumaronreihe sind bis jetzt nicht beschrieben und dürften nach den bisher bekannt gewordenen synthetischen Methoden kaum zu erhalten sein. Zu ihrer Gewinnung bleibt nur der Weg über das entsprechende Cumarin, und wir haben, da das hierfür nöthige Material, der Salicylaldehydalkohol, nach den Untersuchungen von R. Stoermer und K. Behn[1]) leicht zugänglich geworden ist, versucht, von diesem ausgehend das Ziel zu erreichen und einen Vertreter dieser Körperklasse kennen zu lernen. Es zeigte sich aber bald, dass an einigen Stellen der Untersuchung beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden waren, und die Ausbeuten oft recht sehr zu wünschen übrig liessen; wir wären auch jedenfalls noch nicht so bald zum Ziel gelangt, wenn uns nicht durch die Liberalität der Elberfelder Farbwerke öfters erhebliche Quantitäten des Chlormethylsalicylaldehyds zur Verfügung gestellt worden wären. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür hiermit unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Chlormethyl-salicylaldehyd, $\overset{(4)}{C}H_2Cl.C_6H_3(\overset{(1)}{O}H).\overset{(2)}{C}HO$.

Nach dem früher von Behn und Stoermer (loc. cit.) angegebenen Verfahren erhält man aus Salicylaldehyd, Formaldehyd und Salzsäure ca. 25 pCt. der Theorie an Salicylaldehydalkohol. Da dieser aus dem zuerst entstehenden Chlormethylderivat gewonnen werden muss, so lag uns in erster Linie daran, die Ausbeute an Letzterem zu erhöhen. Dies gelang durch die Untersuchung des in beträchtlicher Menge sich bildenden öligen Nebenproductes, das sich als der Aether $CHO.C_6H_3(OH).CH_2.O.CH_2.C_6H_3(OH).CHO$ herausstellte und durch Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholisch-ätherischer Lösung wieder glatt in das Chlormethylderivat überging. Man verfährt am besten so, dass man das rothe Rohproduct der Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf Salicylaldehyd zu einem Brei verreibt und scharf absaugt, das von dem krystallinischen Chlorproduct ablaufende Oel durch Wasserdampfdestillation von Salicylaldehyd befreit (wobei 10 pCt. wiedergewonnen werden) und das rückständige,

---

[1]) Diese Berichte 34, 2455 [1901].

dicke, hellbraune Oel in alkoholisch-ätherischer Lösung durch gasförmige Salzsäure in das Chlorid zurückführt. Derartige Aether werden öfters durch Salzsäure verseift, wenngleich dies nach Auwers[1]) viel leichter durch Brom- oder Jod-Wasserstoff geschieht. Auch bei den alkoholischen Alkyläthern des Salicylaldehydalkohols haben Stoermer und Behn analoge Beobachtungen gemacht, worüber noch zu berichten ist. Kocht man das erhaltene Chlorid mit der 7-fachen Menge heissen Wassers aus und filtrirt, so geht in das Filtrat der Salicylaldehydalkohol, während ein Oel ungelöst zurückbleibt, das wieder aus dem obigen Aether besteht, aber noch gewisse Mengen des Alkohols zurückhält, die durch nochmaliges Auskochen entzogen werden können. Unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens stellt sich die Ausbeute an Alkohol auf ca. 50 pCt.

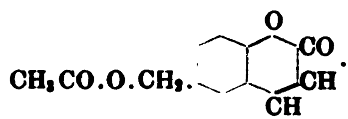
Der Aether dieses Alkohols bildet ein klares, gelbliches Oel, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; er ist auch bei vermindertem Druck nicht destillirbar und daher schwer zu reinigen.

0.2500 g Sbst.: 0.6215 g CO_2, 0.1152 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_5$. Ber. C 67.1, H 4.9.

Gef. » 67.8, » 5.2.

Acetoxymethyl-cumarin,



Für die Gewinnung dieser Verbindung schien es am einfachsten, vom Chlormethyl-salicylaldehyd auszugehen, und diesen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in das obige Cumarin überzuführen; doch erwiesen sich Versuche in dieser Richtung als wenig erfolgreich, vermuthlich weil das sich dabei in sehr feiner Form abscheidende Kochsalz die nachfolgende Destillation im Vacuum verhinderte. Man muss also vom Oxymethyl-salicylaldehyd ausgehen und hält am besten folgendes, oft ausprobirtes Verfahren ein.

20 g Salicylaldehydalkohol, 15 g pulverisirtes Natriumacetat und 50 ccm Acetanhydrid werden in einem Rundkolben 6 Stunden lang im Sandbade zum schwachen Sieden erhitzt. Das heisse Gemisch wird in ca. 1 Liter heisses Wasser gegossen, mehrfach umgerührt und über Nacht stehen gelassen. Das ausgeschiedene, halbfeste Product, das aus Acetoxymethyl-cumarin und wahrscheinlich aus Acetoxymethyl acetorthocumarsäure besteht, wird am anderen Morgen auf einer Porzellannutsche öfter mit Wasser gewaschen und dann trocken in einer flachen Schale einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, um es von Wasser und Essigsäure möglichst zu befreien. Die noch flüssige Masse wird in einen Anschütz'schen Destillirkolben von 50 ccm Inhalt gegossen, dessen

[1]) Vergl. Auwers und Huber, diese Berichte 35, 130 und Anm. 1 [1902].

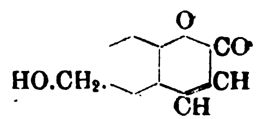
angeschmolzene Vorlage durch einen Glashahn mit dem Manometer verbunden ist. Nach Evacuirung bis auf 10—15 mm erhitzt man den Kolben vorsichtig mit kleiner Flamme und schliesst, sobald die schäumende Flüssigkeit in die Vorlage zu steigen droht, den Glashahn. Dies geschieht während ca. einer Stunde so oft, bis die Masse zähflüssig geworden, also alle Essigsäure überdestillirt ist und bei plötzlichem Aufschäumen das Uebersteigen der Masse nur durch Herausziehen des Glashahns zu verhindern ist. Hierbei erstarrt der Kolbeninhalt schliesslich zu einer festen Masse, die offenbar nur noch aus Acetoxymethyl-cumarin besteht. Das weitere Erhitzen wird nun in einem Luftbade vorgenommen, dessen Temperatur möglichst constant so hoch gehalten wird, dass das Destillat langsam als wasserhelle, klare Flüssigkeit übergehen kann. Diese erstarrt in der Vorlage sofort zu einer festen, weissen, krystallinischen Masse.

Der Essigester des Cumarinalkohols bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, grosse, weisse Blättchen vom Schmp. 108—109°, besitzt einen angenehmen, lebhaft an Cumarin erinnernden Geruch, ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in weissen Nadeln. Er ist ferner schwer löslich in Petroläther, Ligroïn, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, leicht in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Er wird weder durch längeres Kochen mit reinem, noch mit angesäuertem Wasser verseift; der Siedepunkt liegt unter 10 mm Druck bei 205—207°. Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie.

0.1535 g Sbst.: 0.3785 g CO_2, 0.068 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_4$. Ber. C 66.03, H 4.60.

Gef. » 66.36, » 4.95.

Oxymethyl-cumarin (Cumarincarbinol), 

Wegen der Empfindlichkeit der Cumarine gegen Alkalien schien es nicht zweckmässig, das Acetat durch solche zu verseifen, und der gegebene Weg ging also über die Chlormethylverbindung hinweg.

Während aber im allgemeinen die Diacetate der Pseudophenole nach Auwers leicht in Eisessig durch Halogenwasserstoffsäuren, besonders Bromwasserstoff, in Halogenmethylderivate übergeführt werden, gelang es uns bei dem Acetoxymethyl-cumarin, das eine gewisse Aehnlichkeit mit jenen aufweist, in Lösungen von Eisessig, Benzol oder Aether überhaupt nicht, durch Salzsäuregas eine Verseifung herbeizuführen. Auch Kochen mit angesäuertem Wasser bewirkte keine Veränderung. Sättigte man die alkoholische Lösung mit Salzsäuregas, so war wohl eine Einwirkung zu bemerken, doch bestand das Product aus einem Gemisch von Chlormethylcumarin und wahrscheinlich Aethoxymethylcumarin, das nicht einheitlich zu gestalten war. Erst

im Verhalten gegen kochende, rauchende Salzsäure fand sich ein Weg, mit grösster Leichtigkeit und schnell zu dem völlig reinen Chlormethyl-cumarin zu gelangen.

5 g Acetoxymethyl-cumarin wurden mit 80 ccm reiner, concentrirter Salzsäure im Kolben unter stetem Schütteln über freier Flamme zum Sieden erhitzt. Das Acetat löst sich allmählich zu einer klaren Flüssigkeit auf, die später trübe wird und dann ganz plötzlich unter reichlicher Abscheidung von kleinen, weissen, filzigen Nadeln zu einem Krystallmagma gesteht, das reines Chlormethyl-cumarin darstellt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht mehrere Male mit kaltem Wasser und trocknet die Krystallmasse im evacuirten Exsiccator. Ausbeute 94 pCt. der Theorie. Die Verbindung wird am besten aus einer Mischung von wasserfreiem Benzol und Ligroïn (2:1) umkrystallisirt. Die feinen, weissen Nadeln, die bei 140—141° schmelzen, besitzen nur einen schwachen Geruch und verursachen auf der Haut bezw. den Schleimhäuten, entsprechend dem Charakter der Verbindung als Benzylchlorid, ein unangenehmes Brennen.

0.3400 g Sbst.: 0.2460 g AgCl.

$C_{10}H_7O_2Cl$. Ber. Cl 18.22. Gef. Cl 17.89.

Zur Gewinnung des zugehörigen Alkohols kocht man 3 g des Chlorides mit ca. 200 g Wasser etwa zwei Stunden am Rückflusskühler, filtrirt heiss, und erhält beim Abkühlen das Carbinol in feinen, weissen Nädelchen, die bis zum constanten Schmp. 150° aus Wasser umkrystallisirt werden müssen. Ausbeute 85 pCt.

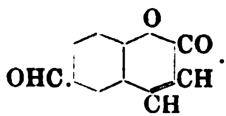
Der Geruch der Verbindung ist ziemlich schwach, viel schwächer als der des Acetats und auch des Chlorides.

0.2170 g Sbst.: 0.5431 g CO_2, 0.0820 g H_2O.

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68.15, H 4.58.

Gef. » 68.30, » 4.23.

Zur Charakterisirung des Alkohols haben wir einige Derivate desselben dargestellt.

Cumarinaldehyd, 

Löst man 1.5 g des Carbinols in 30 ccm Eisessig und versetzt die erkaltete Lösung mit 0.75 g Chromsäure in kleinen Portionen, so erwärmt sich das Gemisch ziemlich stark und giebt, wenn man nach einer Stunde die dunkelgrüne Lösung in 700 ccm Eiswasser einträgt, eine weisse, flockige, krystallinische Fällung, die aus verdünntem Alkohol (1:1) umkrystallisirt wird. Der so erhaltene Aldehyd bildet kleine, weisse Nadeln von schwachem Geruch und dem Schmp. 187°.

Ammoniakalische Silberlösung reducirt nach Zusatz von wenig Natronlauge unter Spiegelbildung.

0.2150 g Sbst.: 0.540 g CO_2, 0.0680 g H_2O.

$C_{10}H_6O_3$. Ber. C 68.94, H 3.48.
Gef. » 68.50, » 3.53.

Das Oxim, in gewöhnlicher Weise mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in alkoholisch-wässriger Lösung auf dem Wasserbade hergestellt, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, ein weisses, mikrokrystallines Pulver vom Schmp. 223°.

0.2510 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 765 mm).

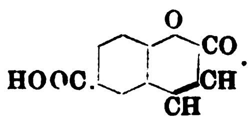
$C_{10}H_7O_3N$. Ber. N 7.42. Gef. N 7.50.

Das Semicarbazon wird erhalten, wenn man 1 g Aldehyd in 50 ccm Alkohol löst und mit 1 g salzsaurem Semicarbazid und etwas Natriumacetatlösung auf dem Wasserbade eine Stunde lang erhitzt. Beim Erkalten fällt das Semicarbazon aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gleichfalls ein weisses, mikrokrystallines Pulver darstellt, welches bei 305° zusammensintert, bei 320° aber noch nicht geschmolzen ist.

0.1664 g Sbst.: 25.6 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{11}H_9O_3N_3$. Ber. N 17.87. Gef. N 18.07.

Oxydirt man das Carbinol stärker, oder behandelt man besser den Aldehyd weiter mit Chromsäure, so erhält man die

Cumarincarbonsäure, 

2 g Cumarinaldehyd werden in 40 ccm Eisessig gelöst und in die heisse Lösung 1 g Chromsäure eingetragen. Man erhält die Flüssigkeit eine halbe Stunde im Sieden und giesst dann in viel kaltes Wasser, wobei die Carbonsäure in weissen Flocken ausfällt, die gesammelt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Schmelz- und Zersetzungs-Punkt 267—268°. Löslich in Sodalösung, in Wasser sehr schwer, ebenso in Ligroïn und Benzol.

0.1216 g Sbst.: 0.2810 g CO_2, 0.0390 g H_2O.

$C_{10}H_6O_4$. Ber. C 63.14, H 3.2.
Gef. » 63.03, » 3.6.

Der Methylester, in gewöhnlicher Weise erhalten, hinterbleibt als voluminöse Masse, die aus Ligroïn und wenig Benzol umkrystallisirt wird und dann feine, weisse, weiche Nadeln vom Schmp. 174° bildet.

0.1092 g Sbst.: 0.2592 g CO_2, 0.0420 g H_2O.

$C_{11}H_8O_4$. Ber. C 64.68, H 3.95.

Gef. » 64.73, » 4.30.

Einwirkung von Brom auf Acetoxymethyl-cumarin.

Im Gegensatz zum Cumarin wirkt Brom auf das Acetat des Cumarinalkohols nur sehr schwer ein und im Zusammenhang damit steht wohl die sofort bei der Einwirkung beginnende Abspaltung von Bromwasserstoff, die immer nur ein untrennbares Gemisch von Dibromid und Monobromcumarin zu erhalten gestattet. Von Lösungsmitteln eignet sich nach vielen Versuchen am besten Tetrachlorkohlenstoff; die Bromirung muss im vollen Tageslicht, aber nicht unter directer Sonnenbestrahlung vorgenommen werden. Man suspendirt 12 g fein zerriebenes Acetoxymethyl-cumarin in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff, fügt 9 g Brom, gelöst in 30 ccm desselben Lösungsmittels, hinzu und überlässt diese Mischung im hellen Tageslicht 2—3 Tage sich selbst, indem man mit einem Glasstabe öfter umrührt. Nach einigen Stunden beginnt eine lebhafte Entwickelung von Bromwasserstoff, wobei das Acetat langsam in ein dickes, rothes Oel übergeht. Ist das Lösungsmittel nur noch hellgelb gefärbt, so wird es abdestillirt, und der dicklige, rothbraune Rückstand auf dem Wasserbade zwecks Entfernung letzter Spuren von Bromwasserstoff und Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit erwärmt. Ueberlässt man das Oel nun längere Zeit sich selbst, so krystallisirt in der Kälte allmählich eine weisse Masse aus, die aber auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroïn keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigt und bei der Analyse einen für das Dibromid zu niedrigen, für das Monobromid zu hohen Bromgehalt aufweist. Wir haben die halbfeste Masse oder auch das Oel direct weiter verarbeitet.

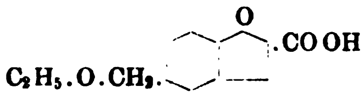
Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf das Bromirungsproduct.

4-Oxymethyl-cumarilsäure.

Behandelt man das Bromirungsproduct mit alkoholischer Kalilauge, so lässt sich niemals direct Oxymethyl-cumarilsäure erhalten — analog etwa der bekannten Ueberführung von Cumarindibromid in Cumarilsäure nach Perkin[1]) und Fittig-Ebert[2]) —, sondern man erhält ein schwer trennbares Gemisch zweier verschiedener Verbindungen, von denen die eine die 4-Aethoxymethyl-cumarilsäure (I) darstellt,

[1]) Ann. d. Chem. 157, 116 [1871]. [2]) Ann. d. Chem. 216, 163 [1882].

die andere wahrscheinlich ein **alkoholischer Aether der Oxymethyl-cumarilsäure** (II) ist:

I 

II 

Auf die Anwesenheit der letzteren Verbindung schliessen wir aus ihrem Verhalten gegen Salzsäuregas in alkoholischer Lösung, wobei, analog der Aetherverbindung des Salicylaldehydalkohols, 4-Chlormethyl-cumarilsäureester entsteht. Da auch die Verbindung I durch alkoholische Salzsäure gleichfalls denselben Ester ergab, so eröffnete sich, nachdem die Natur der betreffenden Verbindungen einmal erkannt war, ein relativ einfacher Weg, um von den Verseifungsproducten der Bromverbindungen direct zum Chlormethyl-cumarilsäureester und so zur Oxymethyl-cumarilsäure zu gelangen. Das bei der Bromeinwirkung auf 12 g Acetoxymethyl-cumarin insgesammt erhaltene dicke Oel oder die halbfeste Krystallmasse wird durch gelindes Erwärmen verflüssigt und allmählich in 180 g 10-procentige, alkoholische Kalilösung eingetragen, wobei unter heftiger Reaction reichliche Abscheidung von Bromkalium stattfindet. Man erhitzt dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, fügt Wasser bis zur klaren Lösung hinzu und verjagt den Alkohol durch Erhitzen in einer Porzellanschale, wonach die erkaltete braunrothe Lösung mit überschüssiger verdünnter Salzsäure versetzt wird. Der entstandene Niederschlag theilweise etwas ölig, wird am anderen Tage mit kaltem Wasser ausgewaschen und sechs Mal mit je 200 ccm Wasser ausgekocht. Zur Weiterverarbeitung auf Oxymethyl-cumarilsäure vereinigt man die aus allen sechs Filtraten erhaltenen Niederschläge und behandelt sie nach weiter unten zu erörternder Weise. Die beiden ersten Filtrate für sich ergeben beim Abkühlen ein Product von amorphem Aussehen, dem nur wenige Krystalle beigemengt sind und das meist bei ca. 258° schmilzt. Die übrigen vier Filtrate lassen in viel geringerer Menge einen durchweg krystallinisch erscheinenden Körper ausfallen, der bei ungefähr 160° schmilzt und in Wasser schwerer löslich ist als der amorphe. Durch wiederholtes Krystallisiren aus Wasser können beide Verbindungen annähernd getrennt werden; zur vollständigen Reinigung wird die krystallinische Substanz aus Benzol + Ligroïn (1 : 1) umkrystallisirt, worin der amorphe Antheil schwerer löslich ist. Man erhält sie so in weissen, biegsamen Nadeln vom Schmp. 163—164°. Nach Analyse und Reactionen liegt die **4-Aethoxymethyl-cumarilsäure** vor.

0.1608 g Sbst.: 0.3862 g CO_2, 0.0802 g H_2O. — 0.1102 g Sbst.: 0.2648 g CO_2, 0.0572 g H_2O. — 0.1338 g Sbst.: 0.3200 g CO_2, 0.0668 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_4$. Ber. C 65.4, H 5.5.
Gef. » 65.5, 65.5, 65.2, » 5.6, 5.8, 5.6.

Das Calciumsalz der Säure, mittels Calciumcarbonat erhalten, krystallisirt in weissen Blättchen und ist im Gegensatz zur Säure in Wasser sehr leicht löslich.

0.1780 g Sbst.: 0.050 g $CaSO_4$.

$C_{24}H_{22}O_8Ca$. Ber. Ca 8.4. Gef. Ca 8.3.

Löst man die Säure in absolutem Alkohol und leitet Salzsäure bis zur Sättigung ein, so entsteht der 4-Chlormethyl-cumarilsäureäthylester, der nach dem Verdunsten der alkoholischen Salzsäure aus der dunkelroth gefärbten Lösung als gelbbraunes Oel zurückbleibt, das nach einigen Tagen zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Ersatz der Aethoxylgruppe durch Chlor findet also hier ebenso leicht oder noch leichter statt wie bei gewissen Aethern der Pseudophenole. Der Chlormethylcumarilsäureester wird zur Reinigung auf Thon abgepresst und aus wasserfreiem Benzol umkrystallisirt; er bildet so derbe, monokline Prismen vom Schmp. 65—66°, die in den meisten Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind und daraus meist in überschmolzener Form wieder ausfallen.

0.1490 g Sbst.: 0.0870 g AgCl.

$C_{12}H_{11}O_3Cl$. Ber. Cl 14.86. Gef. Cl 14.44.

Die oben erwähnte amorphe Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 258—260°, die in bald grösserer, bald kleinerer Menge entsteht, geht beim Behandeln mit alkoholischer Salzsäure, wie erwähnt, ebenfalls in den Chlormethyl-cumarilsäureester über, woraus auf ihre Natur als ätherartige Verbindung geschlossen werden darf. Auf ihr hohes Molekulargewicht deutet auch der hohe Schmelzpunkt hin. Deutlich krystallinisch konnte die Verbindung nicht erhalten werden, weswegen auch Analysen unterlassen wurden.

Zur Gewinnung der reinen 4-Oxymethyl-cumarilsäure werden nun die aus den oben erwähnten, sechs wässrigen Auszügen ausfallenden Producte vereinigt, getrocknet, in 50 ccm Alkohol gelöst und mit trocknem Salzsäuregas behandelt. Aus der dunkelroth gefärbten Flüssigkeit saugt man nach 24 Stunden auf dem Wasserbade mit Hülfe der Pumpe Alkohol und Salzsäure ab und kocht das hinterbleibende braune Oel mit 50 g einer 15-procentigen, wässrigen Kalilauge eine Stunde am Rückflusskühler. Man erhält eine gelbe Lösung, die heiss filtrirt und nach dem Erkalten mit überschüssiger Salzsäure versetzt wird, wobei die 4-Oxymethyl-cumarilsäure in weissen Flocken ausfällt, die aus Wasser umkrystallisirt werden. Aus 12 g Acetoxy-

methylcumarin erhält man nur 3 g Säure, gleich 28 pCt. der Theorie, jedenfalls erheblich mehr, als wenn die bei einer Darstellung gewonnene Aethoxymethylcumarilsäure allein auf die Oxymethylverbindung verarbeitet wurde.

Die Alkoholsäure bildet ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 210° schmilzt, schwer löslich ist in kaltem Wasser, leicht in heissem und in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure giebt, besonders beim Erwärmen, eine permanganatfarbene, violette Lösung, die auf Zusatz von Wasser entfärbt wird.

0.1260 g Sbst.: 0.2880 g CO_2, 0.0501 g H_2O.

$C_{10}H_8O_4$. Ber. C 62.47, H 4.20.

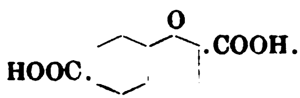
Gef. » 62.34, » 4.44.

Das Calciumsalz der Säure ist in Wasser sehr leicht löslich, und seine Lösung, erhalten durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat, muss fast bis zur Trockne eingedampft werden, um das Salz fest zu erhalten. Seine Lösung giebt mit den Salzen des Baryums, Bleis, Silbers und Quecksilberoxyduls weisse Niederschläge.

0.1248 g Sbst.: 0.0408 g $CaSO_4$.

$C_{20}H_{14}O_8Ca$. Ber. Ca 9.49. Gef. Ca 9.60.

1.4-Cumarondicarbonsäure,



Löst man 1 g Oxymethylcumarilsäure in 30 ccm Eisessig, fügt nach dem Erkalten 0.75 g Chromsäure hinzu und erhitzt 10 Minuten zum Sieden, so lässt die dunkelgrün gefärbte Lösung beim Eingiessen in 500 ccm Eiswasser nach einiger Zeit weisse Flocken ausfallen, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ein weisses Pulver darstellen, das bis 310° erhitzt noch nicht schmilzt. Die Ausbeute ist eine sehr geringe, was mit der grossen Unbeständigkeit aller Cumaronderivate gegen Oxydationsmittel zusammenhängt.

Die Säure titrirt sich deutlich zweibasisch; 0.050 g Sbst. verbrauchten 4.8 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH = 0.02683 g KOH. Ber. 4.85 ccm = 0.02718 g. — 0.1093 g Sbst.: 0.2325 g CO_2, 0.0324 g H_2O.

$C_{10}H_6O_5$. Ber. C 58.28, H 2.94.

Gef. » 58.01, » 3.32.

Aus Mangel an dem schwer zugänglichen Material wurde keine Kohlensäureabspaltung vorgenommen.

4-Oxymethyl-cumaron (Cumaryl-4-Carbinol, Cumaronalkohol.

Erhitzt man die Oxymethyl-cumarilsäure mit Kalk oder Natronkalk unter gewöhnlichem Druck oder im Vacuum, so findet stets nur

Verkohlung statt, und es gelingt nie, zu dem gewünschten Cumaron zu kommen. Bekanntlich kann man die Silbersalze der Säuren oft mit gutem Erfolge zur Kohlensäureabspaltung benutzen[1]). Als auch diese Methode nicht zum Ziele führte, weil sich das Silbersalz beim Trocknen sofort zersetzte, versuchten wir noch die v. Pechmann[2]) bei der Gewinnung des Cumalins aus Cumalinsäure empfohlene Methode der Destillation des Mercurosalzes, die in der That zum Ziele führte, freilich unter Bildung geringer Nebenproducte.

2.5 g Oxymethyl-cumarilsäure werden in das Calciumsalz übergeführt (1.2 g Calciumcarbonat, 50 ccm Wasser) und dessen Lösung mit einer schwach salpetersauren Lösung von 4.2 Mercuronitrat gefällt. Der dicke weisse Niederschlag wird mit Wasser gewaschen und zuerst auf Thon, dann im evacuirten Exsiccator über Kalihydrat getrocknet. Die Destillation des Salzes haben wir am besten im Vacuum bei 10—15 mm Druck vorgenommen, und zwar mit Hülfe eines Luftbades, um jede Ueberhitzung zu vermeiden. In dem als Vorlage dienenden Kolben sammelte sich ausser Quecksilber ein aromatisches Oel an, das mit Aether aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Um in dem darin vermutheten Oxymethylcumaron die Hydroxylgruppe nachzuweisen, wurde das gesammte Destillat (0.9 g) mit 0.73 g Phenylcyanat im Rohr drei Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Das Gemisch enthielt danach aber noch beträchtliche Mengen des Cyanates, ein Zeichen, dass die Urethanbildung nicht quantitativ verlaufen war; es erstarrte aber allmählich zu einer mit Oel durchtränkten Krystallmasse, die auf Thon vom Oel befreit wurde.

Die Krystalle (0.6 g) werden aus 30 ccm Ligroïn umkrystallisirt und bildeten danach weisse silberglänzende Blättchen vom constanten Schmp. 90°. Sie stellten das erwartete Phenylurethan des Oxymethylcumarons vor, wie die Analyse ergab.

0.1016 g Sbst.: 0.2674 g CO_2, 0.0470 g H_2O. — 0.0910 g Sbst.: 4.4 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{16}H_{13}NO_3$. Ber. C 71.86, H 4.91, N 5.25.
Gef. » 71.78, » 5.17, » 5.65.

Bei einer wiederholten Darstellung wurde nun das Destillat, das nach der beim ersten Versuch erhaltenen Menge Phenylurethan nur zu etwa einem Drittel aus Oxymethylcumaron bestehen kann, bei

[1]) Vgl. Koenigs und Koerner, diese Berichte 16, 2153 Anm. [1883]; Koenigs und Geigy, diese Berichte 17, 590 [1884]; v. Pechmann, diese Berichte 19, 1451 [1886]; Will und Beck, diese Berichte 19, 1777 [1886] u. A. m.

[2]) Ann. d. Chem. 264, 304 [1891].

15 mm Druck fractionirt und in zwei Fractionen aufgefangen, deren erste zwischen 133—149°, deren zweite von 149—158° überging. Die erste Fraction (I), ein stark aromatisch riechendes Oel, zeigte einen um 2 pCt. zu hohen Kohlenstoff- und 0.5 pCt. zu hohen Wasserstoff-Gehalt; die zweite Fraction (II), ebenfalls ein farbloses, stark lichtbrechendes und riechendes Oel, erstarrte nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse, die zwischen 26° und 27° schmolz und nach Analyse und Eigenschaften das Oxymethyl-cumaron darstellte.

0.1352 g Sbst.: 0.3600 g CO_2, 0.0652 g H_2O.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.93, H 5.45.

Gef. » 72.62, » 5.39.

Bromwasser wird momentan entfärbt, aber concentrirte Schwefelsäure giebt nicht, wie bei den Alkylcumaronen, eine Färbung, sondern es tritt sofort Verkohlung ein. Unter 12 mm Druck siedet der Cumaronalkohol bei ca. 147—150°. Phenylcyanat giebt damit quantitativ das bei 90° schmelzende Phenylurethan.

Die Eigenschaften der Fraction I deuteten auf einen Aldehyd hin, da das Oel mit Natronlauge versetzte ammoniakalische Silberlösung reducirte, und in der That lieferte die alkoholische Lösung beim längeren Kochen mit Semicarbazid ein in feinen weissen Nadeln krystallisirendes Semicarbazon vom Schmp. 232°. Das Filtrat davon liess aber mit Wasser noch wieder ein Oel fallen, das also mit Semicarbazid nicht in Reaction getreten war. Es lag der Gedanke nahe, dass durch die reducirende Wirkung des Quecksilbers die Carboxylgruppe zur Aldehydgruppe und der Carbinolrest zum Methyl reducirt sei, und wir haben eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Hypothese durch das Experiment zu stützen, doch gab bei der trocknen Destillation das Mercurosalz der Benzoësäure nur Benzol und Benzoësäure, das der Zimmtsäure Styrol, das der Cumarilsäure nur Cumaron.

Hieraus ging hervor, dass eine Reduction in dem angenommenen Sinne nicht vor sich gegangen war, und es blieb nur die Möglichkeit übrig, dass die Carbinolgruppe die Aldehydgruppe geliefert habe. Nach den Untersuchungen von Sabatier und Senderens[1]) zersetzen nun fein vertheilte Metalle wie Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt die Alkohole katalytisch innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen glatt in Wasserstoff und Aldehyde, so geht z. B. Benzylalkohol durch Kupfer ziemlich glatt in Benzaldehyd über. Bei etwa 380° aber reducirt der Wasserstoff die Carbinolgruppe zum Methyl, und es entsteht Toluol daneben. Hiernach ist es wohl nicht mehr zweifelhaft, dass das fein vertheilte Quecksilber in unserm Falle ebenso gewirkt

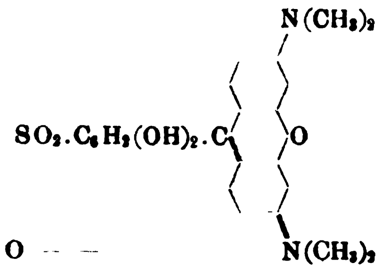
[1]) Compt. rend. 136, 738, 921, 983 [1903].

und den Cumaronalkohol in 4-Cumaronaldehyd und hauptsächlich 4-Methylcumaron übergeführt habe, welche beide einen höhereren Kohlenstoffgehalt und zum Theil auch höheren Wasserstoffgehalt besitzen. Die Mengen der erhaltenen Substanzen reichten leider zu weiteren Analysen nicht aus.

38. C. Liebermann und A. Glawe: Ueber die Spaltung der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann)

Am Schluss seiner Abhandlung über die Protocatechualdehydfarbstoffe[1]) theilte der Eine von uns mit, dass die Dioxytetramethylrosaminsulfosäure,



beim einfachen Kochen mit Alkalilauge eine anfangs ölige Base abscheidet, welche auffallender Weise schwefelfrei ist, und deren Natur näher aufzuklären vorbehalten wurde. Wie das Folgende zeigt, hat sich jetzt ergeben, dass hier nicht etwa eine einfache Abspaltung der Sulfurylgruppe, sondern eine recht interessante Spaltung des Gesammtmoleküls vorliegt.

Diese Spaltung vollzieht sich ungemein leicht. Gewöhnlich wurde so verfahren, dass 2 g der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure in 150 ccm siedenden Wassers aufgeschlämmt, allmählich mit 20 ccm analytischer Kalilauge (3 : 5) versetzt, und dann 1—2 Stdn. im kochenden Wasserbade gehalten wurden. Der Gesammtalkaligehalt der Flüssigkeit beträgt hier nur ca. 5 pCt., aber schon gleich anfangs fällt anscheinend dieselbe Base milchig aus. Um dies näher zu prüfen, wurde die Dioxytetramethylrosaminsulfosäure in der zu ihrer Lösung erforderlichen, ca. 750-fachen Menge siedenden Wassers gelöst und nur

[1]) C. Liebermann, diese Berichte 36, 2929 [1903].

soviel Kali zugesetzt, dass die Lösung etwa 0.25 pCt. freies Alkali enthielt. Beim Erkalten wurde dann auch hier noch dieselbe schwefelfreie Substanz bezw. Substanzen wie im vorhergehenden Versuch erhalten.

Das beim Abkühlen der Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrte ölige Product wird nach dem ersteren Verfahren in einer Ausbeute von etwa 60 pCt. des Ausgangsmaterials erhalten, und besteht aus zwei Verbindungen, welche durch Eisessig getrennt werden können. Das Hauptproduct fällt aus der Lösung in wenig Eisessig durch allmähligen Zusatz von Wasser aus; es bildet feine Nadeln vom Schmp. 240°. Die essigsaure Mutterlauge, mit Alkali schwach alkalisch gemacht, scheidet die zweite Substanz zuerst als Oel ab, das dann zu Nädelchen vom Schmp. 113° erstarrt.

Die Analyse beider Substanzen gab alsbald einen Fingerzeig für den gewünschten Aufschluss. Die Substanz vom Schmp. 240° lieferte:

0.1954 g Sbst.: 0.5187 g CO_2, 0.1074 g H_2O. — 0.1717 g Sbst.: 0.4540 g CO_2, 0.1016 g H_2O. — 0.2092 g Sbst.: 17.4 ccm N (760 mm, 19°).

$C_{17}H_{18}N_2O_2$.	Ber.	C 72.30,	H 6.38,	N 9.90.
	Gef.	» 72.44, 72.10,	» 6.10, 6.57,	» 9.60.

Die Substanz vom Schmp. 113° ergab:

0.1997 g Sbst.: 0.5500 g CO_2, 0.1281 g H_2O. — 0.1764 g Sbst.: 15.4 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{17}H_{20}N_2O$.	Ber.	C 76.10,	H 7.40,	N 10.45.
	Gef.	» 75.11,	» 7.13,	» 10.22.

Die letztere Substanz oxydirt sich sehr leicht unter Rothfärbung, weshalb die Analysenzahlen nicht ganz scharf erhalten wurden.

Die starke Fluorescenz der alkoholischen Lösung beider Substanzen, namentlich der bei 240° schmelzenden, deutete darauf hin, dass hier wohl Xanthon- (bezw. Xanthen-)Verbindungen vorliegen dürften.

Die Formel $C_{17}H_{18}N_2O_2$ der ersteren Verbindung entspricht einem Tetramethyldiamidoxanthon (I); desgleichen entspricht die Formel $C_{17}H_{20}N_2O$ derjenigen des zugehörigen Tetramethyldiamidoxanthens (II):

$$\text{I. } OC\begin{matrix} C_6H_3 — N(CH_3)_2 \\ >O \\ C_6H_3 — N(CH_3)_2 \end{matrix} \qquad \text{II. } H_2C\begin{matrix} C_6H_3 — N(CH_3)_2 \\ >O \\ C_6H_3 — N(CH_3)_2 \end{matrix}.$$

Die diesen beiden Formeln entsprechenden Verbindungen sind aber schon aus Biehringer's[1]) Arbeit über die Pyroningruppe bekannt,

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 54, 230 ff. [1896].

der sie auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylamidophenol erhalten hat, und mussten nun mit unseren Reactionsproducten verglichen werden.

Dabei ergab sich eine vollständige Uebereinstimmung der bei 240° schmelzenden Xanthonverbindung mit den Angaben Biehringer's, und eine sehr annähernde für die Verbindung vom Schmp. 113°. Nur konnte deren Schmelzpunkt nie auf 116° gebracht werden, wie ihn Biehringer angiebt. In Folge dessen wurde die Biehringer'sche Arbeit nachgearbeitet. Hierbei stellte es sich heraus, dass diese Verbindungen nach Biehringer, wie er es z. Th. auch selbst hervorhebt, doch recht schwer in reinem Zustande zu erhalten sind. Auch Biehringer's »Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd«[1]) (Schmp. 116°) konnten wir im Schmelzpunkt nicht über 112° bringen, wobei der Letztere noch dazu recht unscharf blieb. Doch sind unsere und Biehringer's Verbindung beim Vergleich so ähnlich, dass wir sie für identisch halten. Nur färbte sich die Biehringer'sche Base noch viel leichter und tiefer roth als die unsere, was vielleicht von kleinen Verunreinigungen der nach Biehringer erhaltenen Verbindung herrührt.

Einen weiteren Beweis für die Identität unserer und der Biehringer'schen Verbindungen konnten wir durch die Darstellung der Platinsalze führen.

Das Platinsalz des Tetramethyldiamidoxanthons, aus wässrig-salzsaurer Lösung gefällt, hat nach Biehringer die anomale Formel $(C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$. Dieselbe Zusammensetzung zeigte auch das aus unserer Base vom Schmp. 240° in gleicher Weise dargestellte Platinsalz.

0.1233 g Sbst.: 0.0242 g Pt.

$(C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.90. Gef. Pt 19.63.

Das Platinsalz unserer bei 113° schmelzenden Verbindung, aus alkoholischer Salzsäure mit alkoholischem Platinchlorid gefällt, besitzt

---

[1]) Bei der Darstellung von Biehringer's Ausgangsproduct, dem Tetramethyldiamido-dioxy-diphenylmethan aus Formaldehyd und Dimethylamidophenol ist die Bildung dieser Verbindung sehr von den näheren Umständen abhängig. Namentlich stellt sich durch Verharzung die Ausbeute schlecht. Auch wirkt ein Ueberschuss von Formaldehyd in anderer Richtung. Wie ich gemeinsam mit Hrn. Dr. S. Lindenbaum fand, entsteht dann zugleich mehr oder weniger einer zweiten Verbindung, welche viel höher (über 300°) schmilzt und mit Ammoniak nicht die Blaufärbung des Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethans giebt. Unsere neue Verbindung erhält man als einziges Product und in fast theoretischer Ausbeute, wenn man bei der Condensation von Formaldehyd und Dimethylamidophenol viel überschüssigen Formaldehyd und gleichzeitig etwas verdünnte Schwefelsäure zugiebt. Das Nähere hierüber werden wir später mittheilen. Liebermann.

entsprechend wie das in gleicher Weise von Biehringer aus seiner bei 116° schmelzenden Verbindung dargestellte die normale Formel $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$. (Im Vacuumexsiccator 3 Tage bis zur Constanz getrocknet.)

0.0920 g Sbst.: 0.0265 g Pt.

$C_{17}H_{22}N_2OPtCl_6$. Ber. Pt 28.70. Gef. Pt 28.80.

Die anomale Formel des Platinsalzes der Xanthonverbindung gegenüber der normalen der Xanthenverbindung beruht offenbar darauf, dass in der Xanthonverbindung durch den Ketonsauerstoff die basische Natur schon beträchtlich geschwächt ist. Dies ist auch offenbar der Grund der weiter oben benutzten Trennbarkeit des Tetramethyldiamidoxanthons vom Tetramethyldiamidoxanthen durch Eisessig, aus dem Wasser dann die schwächere Base, das Xanthon, als Base fällt, während das Xanthen als essigsaures Salz gelöst bleibt.

Unsere Dioxytetramethylrosaminsulfosäure ist also beim gelinden Erwärmen mit verdünntem Alkali der Hauptsache nach in folgender Weise in Tetramethyldiamidoxanthon und Brenzcatechinsulfosäure gespalten worden:

$$C_{23}H_{22}N_2SO_6 + H_2O = C_{17}H_{18}N_2O_2 + C_6H_3(OH)_2SO_3H.$$

Das gleichzeitige Auftreten kleiner Mengen des Tetramethyldiamidoxanthens erklärt sich in ganz ähnlicher Weise sehr einfach dadurch, dass die von uns benutzte Dioxytetramethylrosaminsulfosäure stets noch kleine Mengen ihres Leukoproducts enthielt. Letzteres konnten wir leicht dadurch nachweisen, dass die heisse, wässrige Lösung unserer Dioxytetramethylrosaminsulfosäure, mit etwas Eisenchloridlösung versetzt, ihren rothen Farbenton noch beträchtlich vertiefte[1]). Der Leukofarbstoff spaltet sich dann gemäss der Gleichung:

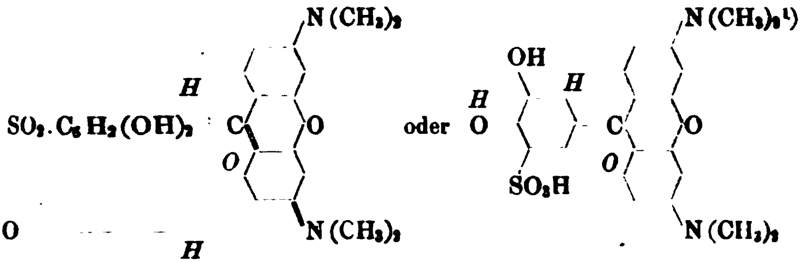
$$2C_{23}H_{24}N_2SO_6 + H_2O$$
$$= C_{17}H_{20}N_2O + C_{17}H_{18}N_2O_2 + 2C_6H_3(OH)_2.SO_3H.$$

Die Ausbeute an den rohen Spaltbasen entsprach ungefähr den vorstehenden Gleichungen.

An Interesse gewinnt diese Spaltung unseres Rosaminfarbstoffes, wenn man die entwickeltere Formel desselben und seiner Spaltpro-

[1]) Zu einer Aenderung unserer für die Darstellung des Farbstoffes gegebenen Vorschrift (diese Berichte 36, 2927 [1903]) hat uns diese Beimischung von etwas Leukoverbindung indess nicht veranlasst, da man bei nachträglicher Oxydation mit Eisenchlorid leicht ein viel weniger gut krystallisirtes Präparat erhält.

ducte betrachtet. Die Spaltung verläuft unter Wasseraufnahme in der Richtung des punktirten Spaltstrichs:



Zunächst ist hierdurch der bisher fehlende, sichere Beweis geführt, dass die Sulfurylgruppe bei der Bildung des Farbstoffs in den Protocatechurest und nicht in einen der Dimethylamidophenolreste eingetreten ist.

Dann aber zeigt diese auffallende Spaltung, bei welcher ein Benzolrest sich von einem mit ihm verbundenen Kohlenstoffatom, dem ursprünglichen Aldehydkohlenstoff, schon bei sehr milder Reaction trennt, dass diese Klasse von Farbstoffen einen ganz ähnlichen Zerfall erleidet, wie wir ihn in der Klasse des Rosanilins, Malachitgrüns, Aurins und Fluoresceïns seit längerer Zeit kennen.

Denn die Spaltungen der Rosaniline und des Methylvioletts[1]) in Diamidobenzophenon bezw. Tetramethyldiamidobenzophenon, des Rosanilins[2]), der Rosolsäure und des Aurins[3]) durch Wasser bei 270° in *p,p'*-Dioxybenzophenon, des Fluoresceïns und Eosins[4]) in Dioxybenzoylbenzoësäure und Resorcin bezw. deren Dibromproducte durch Erhitzen mit starkem Kali, des Benzaurins[5]) durch die Kalischmelze in Dioxybenzophenon, des Malachitgrüns[6]) durch concentrirte Salzsäure bei 200° in Dimethylmonoamidobenzophenon stellen alle ein und den nämlichen Spaltungsvorgang dar, bei welchem Triphenylcarbinolderivate unter Abspaltung eines Benzolringes in Benzophenon- (Ketodiphenyl-) Derivate übergehen. Nur geht gegenüber allen anderen Fällen der in

---

[1]) Die Cursiv gedruckten H und O Atome bedeuten hier und im Folgenden die in der Spaltungsreaction hinzutretenden Wassermoleküle.

[2]) Diese Berichte 19, 110 [1886].

[3]) Diese Berichte 6, 951 [1873]; 11, 1434 [1878].

[4]) Ann. d. Chem. 179, 197 [1876]; diese Berichte 11, 1348 [1878].

[5]) Ann. d. Chem. 183, 24, 56 [1876].

[6]) Ann. d. Chem. 217, 232 [1882].

Rede stehende Zerfall der Dioxytetramethylrosaminsulfosäure mit der überraschendsten Leichtigkeit vor sich. Der Grund dafür liegt offenbar in der Belastung des vom Protocatechualdehyd herrührenden Benzolkerns mit sauren [2(OH) und 1 SO_3H] Gruppen, weshalb es auch gerade dieser Benzolkern ist, welcher sich vom Carbinolkohlenstoff losreisst. Um letzteren Schluss näher zu begründen, schien es uns angezeigt, an der von Biehringer dargestellten Tetramethylrosaminsulfosäure[1]), welche 2 Hydroxyle weniger als unser Farbstoff enthält, den gleichen Vorgang zu untersuchen.

Das Leukoproduct des eben genannten Biehringer'schen Farbstoffs stellten wir nach Biehringer's Angaben dar. Man erhält es statt in der Form des Natriumsalzes, $C_{23}H_{23}N_2O.SO_3Na$, in der der noch nicht beschriebenen freien Säure, $C_{23}H_{24}N_2SO_4$, wenn man das Natriumsalz aus mit Essigsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt.

$C_{23}H_{24}N_2SO_4$. Ber. S 7.55. Gef. S 7.29.

Die Tetramethylrosaminleukosulfosäure ist also eine verhältnissmäfsig recht schwache Säure.

Aus Wasser krystallisirt sie in schwach röthlichen Nadeln, deren Lösung eine starke Fluorescenz zeigt. Den daraus nach Biehringer's Vorschrift durch Oxydation mit Eisenchlorid dargestellten, auskrystallisirten Farbstoff, die Tetramethylrosaminsulfosäure erhitzten wir einige Stunden mit 10-procentiger Kalilauge im siedenden Wasserbade, wobei eine hellgelbliche Lösung erhalten wurde. Beim Neutralisiren derselben mit starker Salzsäure bis zur schwach alkalischen Reaction scheidet sich in reichlicher Menge ein Niederschlag ab, der aber noch sehr unrein ist und viel anorganische Beimischungen enthält. Bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser vermindert sich die Substanz beträchtlich. Schliesslich erhält man etwa 20 pCt. der Ausgangssubstanz in fast farblosen, ganz schwach rosa gefärbten Blättchen.

Sie stellen das Kaliumsalz der Dimethylamido-oxy-benzophenon-monosulfosäure dar:

$$SO_3K.C_6H_4.CO.C_6H_3{<}^{OH}_{N(CH_3)_2}.$$

0.2044 g Sbst.: 0.3755 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 0.1174 g $BaSO_4$. — 0.1450 g Sbst.: 0.0347 g K_2SO_4. — 0.1875 g Sbst.: 6.4 ccm N (17°, 749 mm).

---

[1]) Ann. d. Chem. 217, 257 [1882].

[2]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 54, 256 [1896].

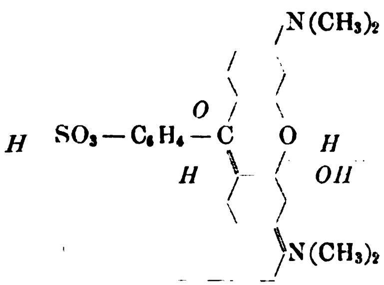
Die Substanz war bei 140° getrocknet worden.

$C_{15}H_{14}NSO_5K$. Ber. C 50.14, H 3.90, S 8.57, K 10.86, N 3.90.
Gef. » 50.10, » 4.17, » 7.65, » 10.74, » 3.92.

Die Reaction verläuft, aber erst unter viel stärkerer Einwirkung des Alkalis als bei unserer Dioxyverbindung, nach der Gleichung:

$$C_{23}H_{22}N_2SO_4 + 2\,H_2O = C_{15}H_{15}NSO_5 + C_8H_{11}NO.$$

Trotz der gänzlich verschiedenen Reactionsproducte, welche man hier gegenüber denen des vorher geschilderten Dioxyfarbstoffs erhält, sieht man bei näherer Betrachtung der Formel der Tetramethylrosaminsulfosäure doch, dass auch dieser Zerfall den früheren ganz analog verläuft. Die Spaltung geht unter Wasseraufnahme gemäss dem punktirten Strich vor sich:



Auch hier spaltet sich von dem Triphenylcarbinolkohlenstoff ein Phenylrest ab unter Bildung eines Benzophenonderivates. Diesmal ist es aber nicht der sulfurirte Benzolrest, weil dieser jetzt, ohne die beiden Hydroxyle, viel fester an dem Carbinolkohlenstoff sitzt, sondern ein jetzt relativ labilerer Dimethylamidophenolrest. Dieser Verhältnisse wegen wird jetzt hier auch der Xanthonrest in ganz ähnlicher Weise hydrolytisch geöffnet wie der Fluoranrest bei der entsprechenden Spaltung des Fluoresceïns. Auch die Regel scheint allgemein zu sein, dass der durch seine Substituenten labilste Benzolrest sich auch zuerst vom Carbinolkohlenstoff trennt.

Bemerkenswerth ist, dass die Farbstoffe, nicht oder viel schwerer aber deren Leukoproducte, diese Spaltungsreactionen zeigen. Giebt man den Farbstoffen die obigen chinoïden Formeln, so findet die Spaltung dadurch eine gute Erklärung, dass sie alsdann, wie die beifolgende kurze Tabelle (S. 210) zeigt, durch die doppelte Bindung geht.

Spaltung von Triphenylcarbinolfarbstoffen in Benzophenonderivate.

$$Cl\,NH_2{:}C_6H_4{:}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}$$

H *H O*

salzsaures Pararosanilin
(do. Methylviolet).

$$O{:}C_6H_4{:}C{<}\begin{matrix}C_6H_4.OH\\C_6H_4.OH\end{matrix}$$

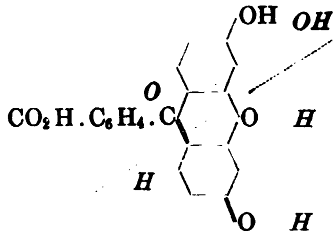
H *H O*

Aurin (do. Rosolsäure)
(do. Rosanilin, do. Benzaurin).

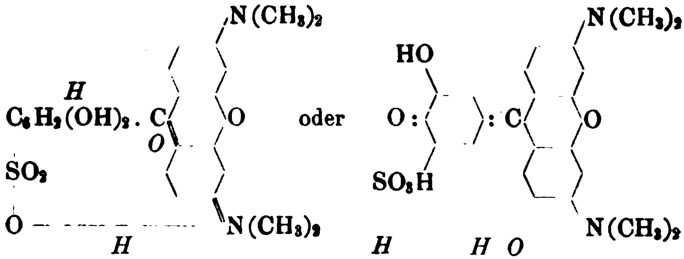
$$Cl.N(CH_3)_2{:}C_6H_4{:}C{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4.N(CH_3)_2\end{matrix}$$

H *H O*

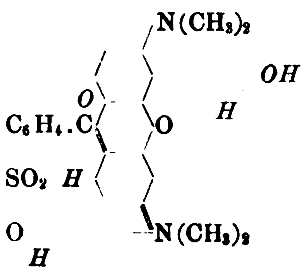
Malachitgrün.



Fluorescein (do. Eosin).



Dioxy-tetramethyl-rosaminsulfosäure.



Tetramethyl-rosaminsulfosäure.

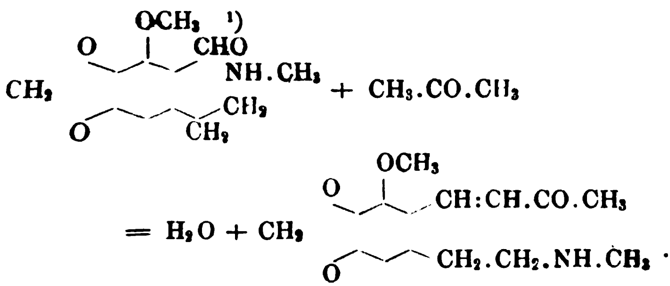
Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

34. C. Liebermann und F. Kropf: Ueber Condensationen des Cotarnins und Hydrastinins mit Ketonen.

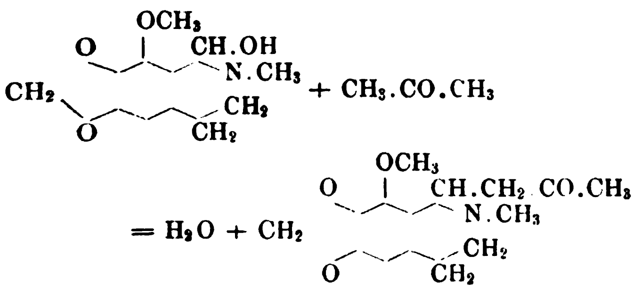
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In einer von C. Liebermann und L. Flatow zum Zweck der Synthese des Narcotins gemeinsam begonnenen Arbeit fand Flatow, dass Cotarnin mit Aceton leicht in eine schön krystallisirende Base übergeht. Da Hr. Flatow an der Fortsetzung der Arbeit verhindert war, haben wir dieselbe jetzt weitergeführt.

Es hat sich ergeben, dass die Reaction auf einer Condensation unter Wasseraustritt beruht, welche die Aldehydgruppe des Cotarnins mit dem Aceton eingeht. Die neue Verbindung, welche Anhydro-Cotarnin-aceton heissen mag, entsteht nach der Gleichung (I):

(I.)


Wie weit etwa bei dieser und den analogen Reactionen die tautomere Formel des Cotarnins[2]) und demnach die folgende Gleichung (II):

(II.)


zu berücksichtigen ist, wird wohl die weitere Untersuchung lehren.

---

[1]) Siehe Freund und Becker, diese Berichte 36, 1522 [1903].

[2]) Trocknes Cotarnin löst sich sehr wenig und langsam in kalter Natriumcarbonatlösung, während die Lösung des salzsauren Cotarnins durch überschüssige Soda nicht gefällt wird. Sollten hier vielleicht die beiden verschiedenen Formen des Cotarnins vorliegen?

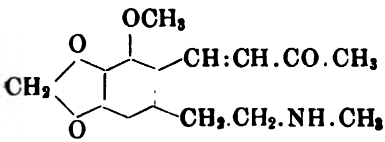
Diese Reaction erinnert sehr an die von Bowman[1]) in dem Laboratorium des Einen von uns aufgefundene, bei der das Cotarnin sich mit Essigsäureanhydrid zur »Acetylhydrocotarninessigsäure«[2]) verbindet.

Eine gleiche Reaction wie das Cotarnin geht das ihm so nahe verwandte Hydrastinin mit Aceton unter Bildung von Anhydro-Hydrastinin-aceton ein.

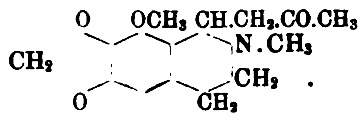
Auch mit Methyl-propyl-keton und Acetophenon erhält man seitens des Cotarnins und Hydrastinins analoge Verbindungen, ja diese Reaction scheint sich auf alle Methyl haltenden Ketone und auch auf die Methylenwasserstoffe ausdehnen zu lassen. Wenigstens erhält man mit Malonester eine analoge Cotarninverbindung. Diese Verbindungen sind oft zuerst ölig, krystallisiren aber nach dem Umlösen aus Salzsäure und Fällen mit Natriumcarbonat meist sehr schön. Auch mit Acetaldehyd erhält man eine Verbindung, deren Analogie mit den Ketonverbindungen aber noch nicht feststeht.

Experimentelles.

Anhydro-Cotarnin-aceton.



oder

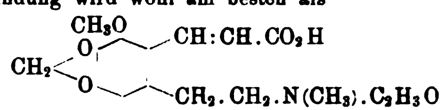


10 g feingepulvertes Cotarnin werden in 30 ccm Aceton suspendirt und nach Zusatz einiger ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung anhaltend kräftig geschüttelt. Nach kurzer Zeit geht alles Cotarnin in Lösung, gleichzeitig scheiden sich Krystalle aus, deren Menge mehr und mehr zunimmt.

Nachdem man 6—8 Stunden unter öfterem Schütteln stehen gelassen hat, treibt man das Aceton durch Wasserdampf ab und bringt

[1]) Diese Berichte 20, 2431 [1881].

[2]) Diese Verbindung wird wohl am besten als



aufzufassen sein.

das unter der sodahaltigen Flüssigkeit sich ablagernde Oel durch Abkühlen und Impfen zum Erstarren. Wenn es auf einen geringen Verlust nicht ankommt, kann man auch vom Abdestilliren des Acetons absehen und aus der über Nacht gestandenen Reactionsmischung ohne weiteres durch viel Wasser das Anhydro-Cotarnin-aceton fällen, wobei man es sofort krystallisirt erhält. Durch Umkrystallisiren aus nicht zu viel Aceton und geeigneten Wasserzusatz wird die Verbindung rein erhalten. Sie bildet schöne, farblose bis schwach honigfarbene Prismen mit oft messbaren, glänzenden Flächen, die sich sehr leicht in Aceton, Alkohol, Aether und Benzol lösen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 83°. In überschüssiger Soda sind sie unlöslich. (Unterschied von Cotarnin.) In verdünnter Salzsäure spielend löslich.

0.1526 g Sbst.: 0.3612 g CO_2, 0.0997 g H_2O. — 0.1507 g Sbst.: 6.9 ccm N (22°, 767 mm).

$C_{15}H_{19}NO_4$. Ber. C 64.98, H 6.86, N 5.06.
Gef. » 64.55, » 7.25, » 5.16.

Das aus der ätherischen Lösung des Anhydro-Cotarnin-acetons durch Salzsäuregas gefällte Chlorhydrat krystallisirt sehr schön in langen, seideglänzenden Nadeln, wenn man seine Lösung in wenig Alkohol mit Aether versetzt. Es schmilzt bei 171° (u. Z.).

0.1971 g Sbst.: 0.0884 g AgCl.

$C_{15}H_{19}NO_4$, HCl. Ber. Cl 11.38. Gef. Cl 11.09.

Das Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{19}NO_4.HCl)_2PtCl_4$, bildet einen eigelben Niederschlag, der aber beim Auswaschen in Wasser stark löslich ist:

0.0730 g Sbst.: 0.0151 g Pt.

$C_{30}H_{40}N_2O_8PtCl_6$. Ber. Pt 20.21. Gef. Pt 20.75.

Anhydro-cotarnin-aceton geht beim kalten Digeriren mit Jodmethyl in verschlossener Flasche in das Anhydro-Methyl-cotarnin-aceton-Jodmethylat, $C_{15}H_{16}N(CH_3)O_4.CH_3J$, über. Von gleichzeitig gebildetem Jodhydrat wird es durch wenig Wasser, in welchem das letztere Salz viel leichter löslich ist, getrennt. Aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, erhält man es in farblosen Täfelchen, die bei 144° schmelzen.

0.1817 g Sbst.: 0.0988 g AgJ. — 0.1760 g Sbst.: 0.3005 g CO_2, 0.0954 g H_2O. — 0.1783 g Sbst: 0.0959 Ag g J.

$C_{17}H_{24}NO_4J$. Ber. C 47.11, H 5.54, J 29.33.
Gef. » 46.57, » 6.06, » 29.37, 29.11.

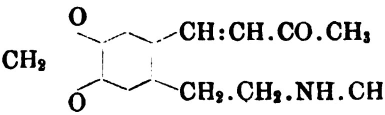
Das Jodmethylat wurde mittels Chlorsilber in das Chlormethylat und dieses in das Platindoppelsalz des Anhydro-Methyl-cotar-

nin-aceton-Chlormethylats, $(C_{17}H_{24}NO_4Cl)_2PtCl_4$ verwandelt. In heissem Wasser lösliche, gelbe Säulchen.

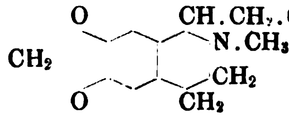
0.1561 g Sbst.: 0.0312 g Pt.

$(C_{17}H_{24}NO_4Cl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.99. Gef. Pt 19.98.

Anhydro-Hydrastinin-aceton,



oder



Darstellung aus Hydrastinin wie oben für die entsprechende Cotarninverbindung. Die Ausscheidung muss durch anhaltendes Reiben mit dem Glasstab gefördert werden. Aehnlich beim Umkrystallisiren aus Ligroïn. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 72°, also auch hier in gleicher Weise unter dem Schmelzpunkt der Ausgangsbase, wie dies in der Cotarninreihe der Fall ist.

$C_{14}H_{17}NO_3$. Ber. C 68.02, H 6.88, N 5.67.
Gef. » 67.67, » 6.53, » 6.08.

Das salzsaure Salz wird durch Salzsäuregas aus der ätherischen Lösung der Base als weisser, krystallinischer Niederschlag ausgefällt. In wenig Alkohol gelöst, giebt es auf Zusatz von alkoholischer Platinchloridlösung eigelbe Flocken, die bei 196—198° schmelzen.

0.1346 g Sbst.: 0.0285 g Pt.

$(C_{14}H_{17}NO_3.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.55. Gef. Pt 21.17.

Anhydro-Cotarnin-Methylpropyl-keton, $C_{17}H_{23}NO_4$ [1]).

Aus Cotarnin, Methylpropylketon und Sodalösung wie oben unter gelindem Anwärmen dargestellt. Anderen Tags nimmt man mit Wasser auf und äthert die alkalische Lösung aus. Dem abgehobenen Aether entzieht man die Base mit verdünnter Salzsäure, schüttelt die salzsaure Lösung mehrere Male mit Aether aus, befreit sie schliesslich vom Aether und fällt sie mit Sodalösung. Etwa noch unverändertes Cotarnin bleibt dabei in Lösung, während die neue Base sich erst ölig ausscheidet, um später zu erstarren. Aus Alkohol, in welchem sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt, schmilzt sie unscharf von 86—92°.

[1]) Für diese und die folgenden Verbindungen schreiben wir hier nur die Rohformeln, da die Constitutionsformeln aus denen der vorhergehenden Verbindungen folgen.

0.1624 g Sbst.: 0.3990 g CO_2, 0.1178 g H_2O. — 0.1815 g Sbst.: 8.2 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{17}H_{23}O_4N$. Ber. C 66.88, H 7.54, N 4.59.
Gef. » 67.08, » 8.03, » 5.01.

Ihr Platinsalz fällt in gelben Flocken aus.

0.1007 g Sbst.: 0.0195 g Pt. — 0.1320 g Sbst.: 0.0258 g Pt.

$(C_{17}H_{23}NO_4.HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 19.12. Gef. Pt 19.36, 19.55.

Anhydro-Cotarnin-acetophenon, $C_{20}H_{21}NO_4$. Bei der Darstellung wendet man molekulare Mengen Cotarnin und Acetophenon an, welches Letztere man mit seinem doppelten Volumen absoluten Alkohol verdünnt. Für jedes Gramm Cotarnin setzt man 0.5 ccm gesättigter Sodalösung zu und läfst stehen. Anderen Tags erhält man durch vorsichtigen Wasserzusatz die Verbindung bisweilen schon krystallisirt, häufig aber harzig. Man reinigt sie wieder durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Soda. Dann krystallisirt sie leicht aus wenig Alkohol, in welchem sie in der Hitze leicht (in 4—5 Th.) löslich ist, beim Erkalten event. nach vorsichtigem Wasserzusatz. Farblose Prismen, Schmp. 126°. In Benzol leicht löslich. Ausbeuten recht gut.

0.2065 g Sbst.: 0.5356 g CO_2, 0.1211 g H_2O. — 0.1809 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 764 mm).

$C_{20}H_{21}NO_4$. Ber. C 70.79, H 6.19, N 4.13.
Gef. » 70.74, » 6.52, » 4.48.

Ihr Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{21}NO_4.HCl)_2PtCl_4$, fällt aus wässriger Lösung in ledergelben, schweren Flocken aus.

0.1331 g Sbst.: 0.0239 g Pt.

$C_{40}H_{44}N_2O_8PtCl_6$. Ber. Pt 17.92. Gef. Pt 17.96.

Anhydro-Hydrastinin-acetophenon, $C_{19}H_{19}NO_3$.

Darstellung und Reinigung wie bei der soeben beschriebenen Substanz. In Alkohol viel leichter löslich. Die alkoholische Lösung fluorescirt, wie dies ja auch auffälliger Weise vom Hydrastinin gegenüber dem Cotarnin gilt. Hübsche Prismen, Schmp. 74°.

0.1300 g Sbst.: 5.9 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{19}H_{19}NO_3$. Ber. N 4.55. Gef. N 4.53.

Das Platinsalz, $(C_{19}H_{19}NO_3.HCl)_2.PtCl_4$, gleicht ebenfalls dem vorigen.

0.0821 g Sbst.: 0.0153 g Pt.

$C_{38}H_{40}N_2O_6PtCl_6$. Ber. Pt 18.97. Gef. Pt 18.64.

Anhydro-Cotarnin-malonester. Wie die Acetophenonverbindung unter Ersatz des Acetophenons durch Malonester dargestellt. In guter Ausbeute schön krystallisirt erhalten. Aus seiner salzsauren Lösung wird es durch Soda nicht gefällt.

Die therapeutischen Wirkungen der neuen Verbindungen haben wir nicht untersuchen lassen, möchten sie aber der Aufmerksamkeit der medicinischen Fachleute empfehlen. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

35. R. Krauss: Ueber Halogensubstitutionsproducte der α- und γ-Truxillsäuren.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung[1]) wurde gezeigt, dass beim Bromiren des α-Truxillsäureesters zwei Wasserstoffatome der Truxillsäure durch Brom ersetzt wurden. Es gelang mir, die Constitution dieser Dibrom-α-truxillsäure als:

$$\begin{array}{l}(p)BrC_6H_4.CH-CH.CO_2H \\ \qquad\qquad HO_2C.CH-CH.C_6H_4Br(p)\end{array}$$

unzweideutig nachzuweisen, indem die Säure bei der trocknen Destillation *p*-Bromzimmtsäure lieferte, die durch Oxydation mit Permanganat *p*-Brombenzoësäure ergab.

Bei Fortsetzung der Untersuchung habe ich zunächst die Einwirkung von Chlor auf α-Truxillsäureäthylester näher untersucht.

Während beim Bromiren stets glatt Dibromtruxillsäureester entsteht, erhält man beim Chloriren des α-Truxillsäureesters je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Substitutionsstufen. Da die niederen sich nicht mit Sicherheit trennen liessen, blieb ich bei den höchstchlorirten, dem Pentachlor- und Hexachlor-Truxillsäureäthylester, welche beide gut charakterisirt sind, stehen. Die Constitution der aus diesen beiden Estern freigemachten Pentachlor- bezw. Hexachlor-Truxillsäure konnte in gleicher Weise ermittelt werden wie bei der Dibrom-α-truxillsäure, indem auch die gechlorten Säuren bei der Destillation zunächst in die drei- (bezw. zwei- und drei-) fach gechlorte Zimmtsäure und diese dann bei der Oxydation in Dichlorbenzoësäure übergehen. Von den 5 bezw. 6 Chloratomen erwiesen sich daher 4 als gleichmässig auf die beiden Benzolkerne vertheilt, während das fünfte und bezw. sechste sich im Tetramethylenring befindet.

Ueber die Stellung der Chloratome im Tetramethylenring (ob α oder β) lässt sich ebenfalls ein Urtheil gewinnen. Ist nämlich die

[1]) Diese Berichte 35, 2931 [1902].

aus der Hexachlortruxillsäure durch Spaltung entstehende Trichlorzimmtsäure die α-Säure, $C_6H_3Cl_2.CH:CCl.CO_2H$, so muss bei der Oxydation mit unzureichender Menge Kaliumpermanganat Dichlorbenzaldehyd, $C_6H_3Cl_2.CHO$, als fassbares Zwischenproduct entstehen, während die β-Trichlorzimmtsäure, $C_6H_3Cl_2.CCl:CH.CO_2H$, bei ungenügender Oxydation ohne Bildung von Dichlorbenzaldehyd gleich zur Dichlorbenzoësäure führen muss.

Um dies festzustellen, oxydirte ich eine Lösung von Trichlorzimmtsäure in etwas überschüssiger Soda in der Kälte mit der nur zur Bildung des Aldehyds genügenden Menge Permanganat. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins wurde mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, wobei nichts in diesen überging, während aus der wässrigen Lösung beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure Dichlorbenzoësäure neben noch unveränderter Trichlorzimmtsäure in nahezu theoretischer Ausbeute erhalten wurde. Etwa entstandener Dichlorbenzaldehyd hätte seiner Eigenschaften wegen kaum übersehen werden können. Das Chloratom in der Seitenkette der Trichlorzimmtsäure steht daher in β-Stellung.

Ueber die Stellung der Chloratome im Benzolkern erhält man in folgender Weise Auskunft.

Die erhaltene Dichlorbenzoësäure war stets die nämliche und schmolz zwischen 156–158°. Aus folgender Uebersichtstabelle geht hervor, dass in Folge dieses Schmelzpunktes von den sechs möglichen Dichlorbenzoësäuren vier, nämlich die Säuren unter Nr. 1, 4, 5, 6, von vorne herein ausscheiden.

Nr.	Säure	Schmelzpunkt [1]
1	$CO_2H:Cl:Cl = 1:2:3$	163–166°
2	$CO_2H:Cl:Cl = 1:2:4$	156–160°
3	$CO_2H:Cl:Cl = 1:2:5$	150–156°
4	$CO_2H:Cl:Cl = 1:2:6$	126.5–132°
5	$CO_2H:Cl:Cl = 1:3:4$	200–202°
6	$CO_2H:Cl:Cl = 1:3:5$	182–183°

Es kommen also nur Säuren in Betracht, die ein Chloratom in 2 Stellung zur Carboxylgruppe haben. Da nun beim Bromiren die Bromatome in die 4-Stellung treten, so liegt es aus Analogiegründen nahe, dass auch beim Chloriren je ein Chloratom in einen der Benzolkerne in diese 4-Stellung tritt. Dann ergiebt sich aus dem Vorstehenden die 2.4-Stellung der Chloratome in der erhaltenen Dichlorbenzoë-

[1] Es sind die niedrigsten und höchsten Schmelzpunkte, die in der Literatur angegeben sind, angeführt.

säure[1]), was auch mit dem Schmelzpunkte und den Löslichkeitsverhältnissen der erhaltenen Säure, wie ein Vergleich mit den Angaben von Lellmann und Klotz[2]) über 2.4-Dichlorbenzoësäure zeigt, am besten und gut übereinstimmt.

Demnach ist die Constitution der Pentachlortruxillsäure:

$$\begin{array}{l} (2.4)\ Cl_2C_6H_3.\overset{}{\underset{\beta}{C}}Cl-\underset{\alpha}{C}H.CO_2H \\ \qquad\qquad HO_2C.\overset{\alpha}{C}H-\overset{\beta}{C}H.C_6H_3Cl_2\ (2'.4') \end{array}$$

= 2.4,2'.4',β-Chlor-α-truxillsäure,

der Hexachlortruxillsäure:

$$\begin{array}{l} (2.4)\ Cl_2C_6H_3.\underset{\beta}{C}Cl-\underset{\alpha}{C}H.CO_2H \\ \qquad\qquad HO_2C.\overset{\alpha}{C}H-\overset{\beta}{C}Cl.C_6H_3Cl_2\ (2'.4') \end{array}$$

= 2.4,2'.4',β,β'-Chlor-α-truxillsäure.

Auch geht aus diesen Versuchen die Reihenfolge hervor, in der die substituirenden Halogene in die Truxillsäure eintreten. Zuerst werden die 4.4'-, dann die 2.2'-Wasserstoffatome der Benzolkerne, endlich die beiden β-Wasserstoffatome des Tetramethylenrings ersetzt.

Von Interesse war es, die Halogenwirkung auch auf eine der stereoisomeren Truxillsäuren zu übertragen. Hierfür wurde die γ-Truxillsäure gewählt, welche nach Liebermann[3]) aus der α-Truxillsäure über das Anhydrid gut darstellbar ist. Beide Säuren und ihre Methylester krystallisiren gut und sind scharf von einander unterschieden. Der γ-Truxillsäuremethylester ergab beim Bromiren einen dem Dibrom-α-truxillsäuremethylester entsprechenden Dibrom-γ-truxillsäuremethylester, der die Kennzeichen der Stereoisomerie mit dem α-Ester noch deutlich zeigt.

Desgleichen ergab der γ-Truxillsäuremethylester beim Chloriren Hexachlor-γ-truxillsäuremethylester.

Dass die aus diesen Estern frei gemachten Dibrom- bezw. Hexachlor-γ-Truxillsäuren mit den entsprechenden Verbindungen der α-Säure in keinem anderen Isomerieverhältnisse als in dem der ursprünglichen Stereoisomerie der beiden halogenfreien Säuren stehen, geht aus Folgendem hervor.

Die Dibrom- bezw. Hexachlor-γ-Truxillsäure liefern nämlich bei der Destillation dieselben brom- bezw. chlor-substituirten Zimmtsäuren wie die Dibrom- bezw. Hexachlor-α-Truxillsäure, nämlich

---

[1]) Carboxyl in 1.

[2]) Lellmann u. Klotz, Ann. d. Chem. 231, 316 [1885].

[3]) Diese Berichte 22, 127 [1889].

p-Bromzimmtsäure und 2.4-*β*-Trichlorzimmtsäure, deren Oxydation natürlich zu denselben Producten wie früher führt.

Experimenteller Theil.

Da bei der *γ*-Truxillsäure der Methylester der Bromirung unterworfen wurde, bei der *α*-Truxillsäure aber der Aethylester[1]) zur Bromirung gekommen war, habe ich zum Vergleich auch den Dibrom-*α*-truxillsäuremethylester dargestellt.

Dibrom-*α*-truxillsäure-dimethylester, $C_{16}H_{12}Br_2(CO_2CH_3)_2$, wird ganz analog wie der entsprechende Aethylester beim Uebergiessen von *α*-Truxillsäuremethylester mit Brom erhalten. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet er feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 172°.

0.1995 g Sbst.: 0.3615 g CO_2, 0.0660 g H_2O. — 0.1502 g Sbst.: 0.1180 g AgBr.

$C_{20}H_{18}O_4Br_2$. Ber. C 49.78, H 3.77, Br 33.17.
Gef. » 49.42, » 3.71, » 33.43.

Dibrom-*α*-truxillsaures Silber, $C_{16}H_{12}Br_2(CO_2Ag)_2$, fällt aus der neutralen Lösung des dibrom-*α*-truxillsauren Ammoniums mit Silbernitrat als weisser, etwas lichtempfindlicher Niederschlag aus. Substanz bei 120° getrocknet.

0.1885 g Sbst.: 0.1050 g AgBr.

$C_{18}H_{12}Br_2O_4Ag_2$. Ber. Ag 32.34. Gef. Ag 32.02.

Hexachlor-*α*-truxillsäurediäthylester, $C_{16}H_8Cl_6(CO_2C_2H_5)_2$. 3 g *α*-Truxillsäureäthylester wurden in einer Glasstöpselflasche in frisch destillirtem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und der Lösung 0.8 g Jod zugefügt. Hierauf wurde unter Erwärmen auf 50° 6 Stunden lang Chlorgas eingeleitet. Nach Beendigung der Reaction wurde der Tetrachlorkohlenstoff im Vacuumexsiccator über Paraffin verdunstet. Der zurückgebliebene Krystallbrei wird mit 25 ccm heissem Alkohol ausgekocht, wobei die Verunreinigungen in Lösung gehen, während der Hexachlor-*α*-truxillsäureäthylester als auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich zurückbleibt. Die nun schon ziemlich reinen Krystalle werden zur völligen Reinigung aus Chloroform umkrystallisirt. Schmp. 178°. Ausbeute 3 g.

0.2050 g Sbst.: 0.3590 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.1561 g Sbst.: 0.2402 g AgCl.

$C_{22}H_{18}O_4Cl_6$. Ber. C 47.25, H 3.22, Cl 38.07.
Gef. » 47.76, » 3.46, » 38.05.

[1]) Diese Berichte 35, 2931 [1902].

0.6255 g Sbst.: 24.61 g Chloroform, 0.16° Siedepunktserhöhung
Ber. Mol. 559. Gef. Mol. 581[1]).

Hexachlor-α-truxillsäure-dimethylester, $C_{16}H_8Cl_6(CO_2CH_3)_2$ wurde auf gleiche Weise wie der entsprechende Aethylester erhalten, nur muss hier das Einleiten von Chlorgas längere Zeit fortgesetzt werden (8 Stunden für 3 g), da sich dieser Ester schwerer chlorirt.

Der Hexachlor-α-truxillsäuremethylester ist schwer löslich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol. Aus heissem Eisessig umkrystallisirt, stellt er feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 215° dar.

0.2187 g Sbst.: 0.3643 g CO_2, 0.0560 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_4Cl_6$. Ber. C 45.21, H 2.66.
Gef. » 45.43, » 2.88.

Hexachlor-α-truxillsäure, $C_{16}H_8Cl_6(CO_2H)_2$, durch Verseifen der oben erwähnten Ester mit alkoholischem Kali erhalten. Dabei wird, auch wenn man lange mit alkoholischem Kali kocht, kein Halogen aus der Verbindung herausgenommen, zum Zeichen, dass auch im Tetramethylenkern die Chloratome sehr fest gebunden sind. Dies gilt gleicherweise auch für alle übrigen, unten beschriebenen Truxillsäurederivate. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 316°. In heissem Alkohol leicht löslich.

0.2192 g Sbst.: 0.3435 g CO_2, 0.0446 g H_2O. — 0.1576 g Sbst.: 0.2665 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_4Cl_6$. Ber. C 42.95, H 2.01, Cl 42.30.
Gef. » 42.74, » 2.28, » 41.83.

Die Lösung der Säure in Natriumcarbonat reducirt Permanganat nicht.

2.4-β-Trichlorzimmtsäure, (2.4)-$Cl_2C_6H_3$.CCl:CH.CO_2H. Die Destillation wurde unter denselben Versuchsbedingungen, wie für Dibrom-α-truxillsäure angegeben (l. c.), ausgeführt. Die Ausbeute an Trichlorzimmtsäure betrug in Folge der hohen Zersetzungstemperatur im günstigsten Falle 50 pCt. der Theorie. Die Säure krystallisirt aus Alkohol beim Verdünnen mit Wasser in feinen, schwach gelblich gefärbten Nädelchen vom Schmp. 173°.

0.2115 g Sbst.: 0.3308 g CO_2, 0.0407 g H_2O. — 0.1487 g Sbst.: 0.2545 g AgCl.

---

[1]) Die Molekulargewichtsbestimmung von Dibrom-α-truxillsäurediäthylester ergab gleichfalls die Zahlen für $C_{16}H_{12}Br_2(CO_2C_2H_5)_2$.

0.2582 g Sbst.: 15.01 g $CHCl_3$, Siedep.-Erhöhg. 0,12°
0.3540 g » 17.01 g » » 0.15°

$C_{22}H_{22}O_4Br_2$. Ber. Mol. 510. Gef. Mol. 525, 505.

$C_9H_5O_2Cl_3$. Ber. C 42.96, H 2.01, Cl 42.30.
Gef. » 42.66, » 2.16, » 42.32.

Die Trichlorzimmtsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in Benzol. Ihre Lösung in Soda reducirt Permanganat sofort in der Kälte.

2.4-Dichlorbenzoësäure, (2.4)-$Cl_2C_6H_3.CO_2H$. Zur Oxydation mit Permanganat wurde ein Theil der analysirten Trichlorzimmtsäure in etwas überschüssiger Soda gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von 5-procentiger Permanganatlösung 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Zerstören des überschüssigen Permanganats und Lösen des Braunsteins mit schwefliger Säure wird die Dichlorbenzoësäure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat wird mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt und die in diesen übergegangene Dichlorbenzoësäure mit der ausgefällten vereinigt, wobei man ca. 90 pCt. der Theorie an roher Dichlorbenzoësäure erhält. Die 2.4 Dichlorbenzoësäure ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, auch in heissem Wasser ist sie löslich. Zur Reinigung wurde sie in Benzol gelöst. Nach Verdunsten von etwa $^2/_3$ des Benzols trennt man die ausgeschiedenen Krystalle von der Mutterlauge durch Filtration und wäscht mit niedrig siedendem Ligroïn aus. Feine Nadeln vom Schmp. 156—158°.

0.1733 g Sbst.: 0.2772 g CO_2, 0.0335 g H_2O. — 0.1203 g Sbst.: 0.1815 g AgCl.

$C_7H_4O_2Cl_2$. Ber. C 43.99, H 2.12, Cl 37.13.
Gef. » 43.62, » 2.30, » 37.30.

Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure in feinen Blättchen. Ihre Lösung in Soda reducirt Permanganat nicht mehr. Die Oxydation der 2.4-β-Trichlorzimmtsäure, verläuft wie sich aus den bei der Titration verbrauchten Mengen Permanganat schliessen lässt, nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_3Cl_2.CCl:CH.CO_2Na + 8\,KMnO_4 + H_2O$$
$$= 3\,C_6H_3Cl_2.CO_2Na + 5\,KHCO_3 + CO_2 + 3\,KCl + 8\,MnO_2.$$

Die Titration wurde nach der von Liebermann[1]) für die Zimmtsäure angegebenen Vorschrift ausgeführt.

Pentachlor-α-truxillsäurediäthylester, $C_{16}H_9Cl_5(CO_2C_2H_5)_2$. 12 g α-Truxillsäureäthylester wurden mit 4 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 5 Stunden lang Chlor eingeleitet. Nach Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs wurde der Krystallbrei mit kaltem Alkohol zerrieben,

[1]) Diese Berichte 23, 141 [1890].

wobei die Verunreinigungen in Lösung gingen. Hierauf wurde aus Chloroform umkrystallisirt. Schmp. 142°.

0.1928 g Sbst.: 0.3537 g CO_2, 0.0675 g H_2O. — 0.1322 g Sbst.: 0.1795 g AgCl.

$C_{22}H_{19}O_4Cl_5$. Ber. C 50.33, H 3.62, Cl 33.84.
Gef. » 50.05, » 3.92, » 33.57.

Der Pentachlor-α-truxillsäureäthylester ist in Alkohol viel leichter löslich als Hexachlor-α-truxillsäureäthylester, auch ist seine Krystallisationsfähigkeit weit geringer.

Pentachlor-α-truxillsäuredimethylester, $C_{16}H_9Cl_5(CO_2CH_3)_2$, wurde erhalten bei 3-stündigem Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von 3 g α-Truxillsäuremethylester und 1 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade. Nach dem Reinigen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Chloroform stellt der Körper feine, weisse Nädelchen vom Schmp. 176° dar. Ausbeute 2 g an reinem Product.

0.2075 g Sbst.: 0.3660 g CO_2, 0.0599 g H_2O. — 0.1168 g Sbst.: 0.1700 g AgCl.

$C_{20}H_{15}O_4Cl_5$. Ber. C 48.35, H 3.05, Cl 35.71.
Gef. » 48.10, » 3.24, » 35.98.

Der Ester ist leicht löslich in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol.

Pentachlor-α-truxillsäure, $C_{16}H_9Cl_5(CO_2H)_2$, durch Verseifen obiger Ester mit alkoholischem Kali erhalten. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 274°.

0.2114 g Sbst.: 0.3554 g CO_2, 0.0471 g H_2O. — 0.1368 g Sbst.: 0.2067 g AgCl.

$C_{18}H_{11}O_4Cl_5$. Ber. C 46.12, H 2.37, Cl 37.84.
Gef. » 45.85, » 2.49, » 37.36.

Die Pentachlor-α-truxillsäure ist leicht löslich in Alkohol. Ihre Lösung in Soda reducirt Permanganat nicht.

Pentachlortruxillsaures Silber, $C_{16}H_9Cl_5(CO_2Ag)_2$, aus dem Ammoniumsalz mit Silbernitrat als weisser, lichtempfindlicher Niederschlag erhalten. Substanz bei 120° getrocknet.

0.4238 g Sbst.: 0.1760 g AgCl.

$C_{18}H_9O_4Cl_5Ag_2$. Ber. Ag 31.65. Gef. Ag 31.26.

Das Destillationsproduct der Pentachlortruxillsäure, ein Gemisch von Dichlor- und Trichlor-Zimmtsäure, wurde in wenig überschüssiger Soda gelöst und mit Permanganat wie oben beschrieben oxydirt. Die so erhaltene Dichlorbenzoësäure erwies sich in ihren Eigenschaften als identisch mit der aus Hexachlor-α-truxillsäure erhaltenen 2.4-Dichlorbenzoësäure.

0.1852 g Sbst.: 0.3010 g CO_2, 0.0405 g H_2O. — 0.1128 g Sbst.: 0.1695 g AgCl.

$C_7H_4O_2Cl_2$. Ber. C 43.98, H 2.10, Cl 37.17.
Gef. » 44.33, » 2.45, » 37.15.

Dibrom-γ-truxillsäuredimethylester, $C_{16}H_{12}Br_2(CO_2CH_3)_2$, wurde durch Uebergiessen von γ-Truxillsäuremethylester mit Brom erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol schmilzt derselbe bei 163°. Die Ausbeute ist bedeutend besser als bei dem entsprechenden Derivat der α-Truxillsäure; sie beträgt annähernd 90 pCt. der Theorie.

0.2098 g Sbst.: 0.3801 g CO_2, 0.0748 g H_2O. — 0.1233 g Sbst.: 0.0970 g AgBr.

$C_{20}H_{18}O_4Br_2$. Ber. C 49.78, H 3.77, Br 33.17.
Gef. » 49.41, » 4.00, » 33.48.

Dibrom-γ-truxillsäure, $C_{16}H_{12}Br_2(CO_2H)_2$, aus dem oben erwähnten Ester durch Verseifen mit alkoholischem Kali erhalten. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 280°. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, ferner auch löslich in heissem Benzol. Ihre Lösung in Soda reducirt Permanganat nicht.

0.1933 g Sbst.: 0.3351 g CO_2, 0.0610 g H_2O. — 0.1360 g Sbst.: 0.1130 g AgBr.

$C_{18}H_{14}O_4Br_2$. Ber. C 47.58, H 3.08, Br 35.24.
Gef. » 47.28, » 3.54, » 35.36.

Bei der Destillation ergab die Dibrom-γ-truxillsäure p-Bromzimmtsäure.

0.1322 g Sbst.: 0.1088 g AgBr.

$C_9H_7O_2Br$. Ber. Br 35.24. Gef. Br 35.02.

Der Methylester der p-Bromzimmtsäure krystallisirt in Nädelchen, die bei 79—80° schmelzen.

0.2095 g Sbst.: 15.92 g $CHCl_3$, 0.21° Siedep.-Erhöh.
0.3516 g » 19.75 g » 0.28° »

$C_{10}H_9O_2Br$. Ber. Mol. 241. Gef. Mol. 229, 233.

Die aus dieser p-Bromzimmtsäure durch Oxydation mit Permanganat erhaltene p-Brombenzoësäure ergab folgende Analysenzahlen:

0.1953 g Sbst.: 0.2974 g CO_2, 0.0520 g H_2O. — 0.1697 g Sbst.: 0.1580 g AgBr.

$C_7H_5O_2Br$. Ber. C 41.79, H 2.49, Br 39.80.
Gef. » 41.53, » 2.98, » 39.62.

Hexachlor-γ-truxillsäuredimethylester, $C_{16}H_6Cl_6(CO_2CH_3)_2$, erhält man auf dieselbe Weise wie das entsprechende Derivat der α-Truxillsäure. Der Ester ist im Gegensatz zum Hexachlor-α-truxillsäuremethylester in heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungen in feinen, weissen Nädelchen vom Schmp. 180—182°.

0.1504 g Sbst.: 0.2434 g AgCl.

$C_{20}H_{14}O_4Cl_6$. Ber. Cl 40.07. Gef. Cl 40.01.

Hexachlor-γ-truxillsäure, $C_{16}H_8Cl_6(CO_2H)_2$. Zu ihrer Darstellung wurde der Hexachlor-γ-truxillsäuremethylester verseift. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen vom Schmp. 285°.

0.1310 g Sbst.: 0.2249 g AgCl.

$C_{18}H_{10}O_4Cl_6$. Ber. Cl 42.30. Gef. Cl 42.45.

Hexachlor-γ-truxillsäure ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, ferner etwas löslich in warmem Benzol. Ihre Lösung in Soda reducirt Permanganat nicht.

Der trocknen Destillation unterworfen, liefert sie die nämliche Trichlorzimmtsäure wie die Hexachlor-α-truxillsäure.

0.2011 g Sbst.: 0.3150 g CO_2, 0.0420 g H_2O. — 0.1350 g Sbst.: 0.2303 g AgCl.

$C_9H_5O_2Cl_3$. Ber. C 42.96, H 2.01, Cl 42.30.
Gef. » 42.72, » 2.34, » 42.18.

Die durch Oxydation dieser analysirten Trichlorzimmtsäure erhaltene Dichlorbenzoësäure ergab folgende Analysenzahlen:

0.2063 g Sbst.: 0.3290 g CO_2, 0.0385 g H_2O. — 0.1573 g Sbst.: 0.2379 g AgCl.

$C_7H_4O_2Cl_2$. Ber. C 43.99, H 2.12, Cl 37.17.
Gef. » 43.50, » 2.09, » 37.39.

Die zusammengehörigen Halogenderivate der stereoisomeren α- und γ-Truxillsäuren sind einander im allgemeinen recht ähnlich. Hervorzuheben ist aber, dass die Schmelzpunkte für die entsprechenden Verbindungen der γ-Säure stets niedriger liegen als die der α-Säure, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

No.	Verbindung	Schmelzpunkt	
		α-Säure	γ-Säure
1	Truxillsäure	276°	228°
2	Truxillsäuremethylester	174	128
3	Truxillsäureäthylester	146	98
4	Dibromtruxillsäure	296[1])	250
5	Dibromtruxillsäuremethylester	172	163
6	Hexachlortruxillsäure	316	285
7	Hexachlortruxillsäuremethylester	215	180—182

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

[1]) Der Schmelzpunkt der Dibrom-α-truxillsäure war in der früheren Mittheilung zu 260—264° angegeben. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Eisessig erhielt ich jetzt den Schmelzpunkt 296°.

36. L. Balbiano und V. Paolini: Berichtigung.

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

In unserer Abhandlung[1]) »Reactionen von Mercuriacetat gegenüber Terpenen und Verbindungen, die die Gruppe C_3H_5 enthalten« wiesen wir auf die Hrn. Mammola durch Reduction der Chlor-Quecksilber-Verbindung des Apiols gelungene Darstellung eines Hydroxy-apiols hin, dessen weiteres Studium wir uns vorbehielten.

Die in diesem Jahre wiederholten Versuche haben uns bewiesen, dass auch in diesem Falle die Reduction dem allgemeinen Verlauf, wie wir ihn für die ähnlichen Verbindungen des Methylchavicols, des Safrols und des Methyleugenols beobachteten, folgt, und dass die als Hydroxy-apiol angesehene Substanz nichts weiter als Apiol, sowie das Benzoylderivat (vermittelst Benzoësäure-anhydrid und Natriumbenzoat erhalten) nichts als ein Gemisch von Apiol und Benzoësäureanhydrid ist.

37. Carl Hell und H. Stockmayer: Ueber Anisyl-phenyl-propen.

(Eingegangen am 30. December 1903.)

Das verschiedenartige Verhalten, welches die Dibromide aromatischer Propenverbindungen gegenüber Wasser, Alkohol, Natriumäthylat und anderen Reagentien zeigten, wie es aus den Untersuchungen des Einen von uns im Verein mit seinen Mitarbeitern bei den Dibromiden des Anethols, Methylisoeugenols, Isosafrols und ihren Bromsubstitutionsproducten, sowie neuerdings bei dem einfachsten Vertreter, dem Phenylpropen[2]), zu Tage getreten ist, haben den Wunsch erweckt, das Studium auch auf andere Propenverbindungen zu übertragen, ein Wunsch, der um so natürlicher ist, als uns die vortreffliche Methode von Grignard in den Stand gesetzt hat, beliebige Propenverbindungen der aromatischen Reihe auf verhältnissmässig einfachem Wege zu erhalten.

Wir theilen hier zunächst die Resultate mit, die sich bei dem Studium des Anisyl-phenyl-propens, $(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)C:CH.CH_3$, ergeben haben.

Zur Darstellung dieser bis jetzt noch nicht bekannten Verbindung gingen wir von dem Anisylphenylketon aus, das nach dem Verfahren

[1]) Diese Berichte 36, 3575 [1903]. [2]) Diese Berichte 36, 204 [1903].

von Gattermann[1]) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Anisol und Benzoylchlorid leicht erhalten werden kann.

Die Ausbeute an Rohproduct betrug 55 g, die an krystallisirtem, reinem Keton 47 g = 81 pCt. der Theorie. Daneben entstand noch eine kleine Menge des freien Phenols. Das Anisylphenylketon bildete grosse, durchsichtige, durch Schönheit ausgezeichnete Krystalle, welche übereinstimmend mit den Angaben von Gattermann, Ehrhardt und Maisch bei 61—62° schmolzen.

0.1146 g Sbst.: 0.3326 g CO_2, 0.0594 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_2$. Ber. C 79.24, H 5.66.
Gef. » 79.16, » 5.79.

Nach uns gütigst mitgetheilten Angaben von Prof. Dr. Sauer an der hiesigen Hochschule sind die Krystalle stark licht- und doppelbrechend, optisch zweiaxig, ohne erkennbar hervortretende Spaltbarkeit, vielleicht zum rhombischen System gehörig; doch lassen sich die stark verzerrt ausgebildeten, nur matt schimmernde Flächen zeigenden Krystalle nicht mit Sicherheit näher deuten.

Aus diesem Keton wurde nun mittels Magnesium und Jodäthyl das Anisyl-phenyl-äthyl-carbinol, $(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)(C_2H_5)C.OH$, darzustellen versucht, um dann aus ihm durch Wasserabspaltung zu der gewünschten Propenverbindung zu gelangen.

Es zeigte sich nun in dem vorliegenden Fall, dass das erwartete Carbinol garnicht auftritt, sondern dass an seiner Stelle gleich die Propenverbindung erhalten wird.

5 g Magnesiumspähne wurden in einem grossen Rundkolben, der mit Tropftrichter und Rückflusskühler versehen war, mit 100 ccm vorher sorgfältig von Alkohol und Wasser befreitem Aether übergossen und hierauf dann 40 g Jodäthyl langsam zufliessen gelassen. Durch vorhergehenden Zusatz einer kleinen Menge freien Jods, das als Katalysator zu wirken scheint, konnte der Eintritt der Reaction fast momentan eingeleitet werden; dieselbe vollzog sich sehr lebhaft unter starker Wärmeentwickelung, sodass ein beträchtlicher Theil des Aethers trotz des langen Kühlers verloren ging und wieder ersetzt werden musste. Nach etwa einer Stunde war das Magnesium bis auf ganz geringe Spuren gelöst. Nun wurde das Anisylphenylketon, in Aether gelöst, durch den Tropftrichter zugegeben, worauf eine neue, lebhafte, mit Wärmeentwickelung verbundene Reaction eintrat. Das Reactionsproduct wird nun mit grossem Ueberschuss angesäuerten Wassers unter starker Kühlung versetzt, da diese Reaction gleichfalls

[1]) Diese Berichte 23, 1204 [1890].

mit lebhafter Wärmeentwickelung verbunden ist. Der Aether wurde dann abgetrennt, die saure Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestillirt, wobei eine ölige Substanz zurückblieb, die allmählich in einer Kältemischung zu einer schwach roth gefärbten, amorphen Masse erstarrte. Dieselbe ist sehr leicht löslich in Aether, Ligroïn, Benzol, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Zum Umkrystallisiren eignen sich besonders 80-procentiger Alkohol und Methylalkohol. Namentlich aus letzterem Lösungsmittel wird das Product in schönen, weissen, glänzenden Blättchen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 54°. Mit concentrirter Schwefelsäure zeigt der Körper Halochromie. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug etwas über 50 pCt. der Theorie.

Die Analyse entsprach nicht dem erwarteten Carbinol, sondern sprach für das Vorliegen des Anisyl-phenyl-propens, was auch durch das weitere Verhalten bei der Destillation sowie gegen Brom bestätigt wurde.

0.2070 g Sbst.: 0.6508 g CO_2, 0.1854 g H_2O.

$(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)(C_2H_5)C.OH$.	Ber.	C 79.33,	H 7.42.
$(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)C:CH.CH_3$.	»	» 85.71,	» 7.14.
	Gef.	» 85.74,	» 7.31.

Es hat also schon bei der Umsetzung der Magnesiumverbindung mit dem angesäuerten Wasser die Zersetzung des Carbinols unter Wasseraustritt stattgefunden, ohne dass eine Behandlung mit Essigsäureanhydrid oder einer anderen wasserentziehenden Substanz oder stärkeres Erhitzen nothwendig gewesen wäre.

Die Propenverbindung destillirt unter gewöhnlichem Luftdruck gegen 312° unverändert über.

Unter dem Einfluss von Tesla-Strömen giebt der Dampf grüne Funken; momentanes, schwaches Leuchten von violetter Farbe wurde ebenfalls bemerkt.

Ein eigenthümliches, von den anderen bisher untersuchten Propenverbindungen abweichendes Verhalten machte sich auch gegenüber der Einwirkung des Broms geltend.

Wird die Lösung des Anisylphenylpropens in Chloroform unter fortwährendem Umschütteln mit der für das Dibromid nöthigen Menge Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, versetzt, so findet Entfärbung unter deutlicher Wärmeentwickelung statt. Beim Abdestilliren oder Verdunsten von Chloroform traten jedoch reichliche Dämpfe von Bromwasserstoff auf, und es blieb eine dickflüssige, roth gefärbte Masse zurück, welche jedoch beim Reiben nach längerem Stehen im Eisschrank zum Erstarren gebracht werden konnte. Die festgewordene, nur noch schwach gefärbte Masse ist sehr leicht löslich in Ligroïn,

Eisessig, Aceton, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform. Zum Umkrystallisiren wurde mit wenig Wasser versetzter Methylalkohol oder auch Aethylalkohol benutzt, aus dem das Product in schönen Nadeln von weisser Farbe auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt lag bei 51—52°.

Die Brombestimmung ergab 26.27 pCt. Brom.

0.1790 g Sbst.: 0.1222 g AgBr.

Das Dibromid des Anisylphenylpropens, $(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_5)$ $.CBr.CHBr.CH_3$, verlangt 41.73 pCt. Brom; das durch Abspaltung von Bromwasserstoff daraus erhaltene gebromte Propen, $(CH_3O$ $.C_6H_4)(C_6H_5)C:CBr.CH_3$, 26.40 pCt. Br.

Die Analyse ergab somit, dass bei der Einwirkung des Broms nicht das erwartete Dibromid, sondern durch Bromwasserstoffabspaltung das Anisyl-phenyl-brom-propen entstanden war.

Da möglicher Weise durch den beim Umkrystallisiren der Verbindung verwandten Alkohol, der auch bei anderen Dibromiden aromatischer Propene zersetzend einwirkt, die Abspaltung des Bromwasserstoffes herbeigeführt werden konnte, so haben wir bei einer neuen Portion die durch Anlagerung von Brom in chloroformischer Lösung und nach dem Abdestilliren des Chloroforms erhaltene feste Masse, unter Vermeidung jeder Spur von Alkohol und Wasser, aus über Natrium destillirtem Aether umkrystallisirt. Das Resultat war jedoch wieder dasselbe. Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen, feinen, nadelförmigen Kryställchen schmolzen gleichfalls zwischen 51° und 52°, und die Brombestimmung ergab:

0.1148 g Sbst.: 0.0716 g AgBr = 26.54 pCt. Br.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass bei Verbindungen, welche $C_6H_4(OCH_3)$ und C_6H_5 an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten, eine an dem gleichen Kohlenstoff vorhandene negative Gruppe (Hydroxyl oder Halogen) mit dem Wasserstoff einer benachbarten CH_2-Gruppe so leicht als Wasser oder Halogenwasserstoff sich abspaltet, dass die Darstellung einer solchen gesättigten Verbindung unmöglich erscheint. Ebenso leicht wie das Anisylphenyläthylcarbinol geht auch das Anisylphenylpropendibromid, das eine durch Abspaltung von Wasser, das andere durch Abspaltung von Bromwasserstoff, in die ungesättigte Propenverbindung über.

Die Unmöglichkeit, ein Dibromadditionsproduct zu geben, erstreckt sich auch noch auf das

gebromte Propen, $(CH_3O.C_6H_4)(C_6H_4)C:CBr.CH_3$,

obgleich bei dieser Verbindung ein Wasserstoffatom, das mit dem Brom als Bromwasserstoff sich abspalten könnte, nicht mehr vorhanden ist.

Als wir den Versuch machten und Brom zu dem in Chloroform gelösten Anisyl-phenyl-brom-propen hinzutröpfeln liessen, machte sich sofort die Entwickelung von Bromwasserstoff bemerkbar, die durch Umschütteln und Eintauchen in warmes Wasser noch mehr befördert werden konnte. Als nach Zusatz von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom, die Bromwasserstoffentwickelung nachliess, wurde der Ueberschuss des Broms mit Natriumbisulfit entfernt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Das zurückbleibende krystallinische Product wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt, wobei kleine, harte, weisse Kryställchen vom Schmp. 98–99° erhalten wurden.

0.1238 g Sbst.: 0.1224 g AgBr = 42.07 pCt. Br
0.1323 » » 0.1293 » » = 41.59 » »
Die Formel $C_{16}H_{24}OBr_2$ verlangt = 41.83 » ».

Es ergiebt sich somit, dass auch in diesem Falle kein Dibromid sich gebildet hatte, sondern dass ein Substitutionsproduct, wahrscheinlich in der Anisylgruppe Brom enthaltend, entstanden war.

Es war noch interessant, das Verhalten des Anisylphenylbrompropens gegen Natriumäthylat kennen zu lernen. Da an der doppelt gebundenen Kohlenstoffgruppe kein Wasserstoffatom mehr vorhanden war, so war die Bildung eines Allylenderivats wie beim Anethol oder Isoeugenol ausgeschlossen. Das Natriumäthylat konnte daher nur unter Bildung einer Aethoxylverbindung oder einer solchen mit doppelt olefinischer Bindung reagiren:

$$\begin{matrix}CH_3O.C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}>C:CBr.CH_3 + NaOC_2H_5$$
$$= \begin{matrix}H_3CO.C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}>C:C(OC_2H_5)CH_3 + NaBr$$

oder
$$\begin{matrix}H_3CO.C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}>C:CBr.CH_3 + NaOC_2H_5$$
$$= \begin{matrix}CH_3O.C_6H_4\\C_6H_5\end{matrix}>C:C:CH_2 + NaBr + C_2H_5.OH.$$

Der Versuch ergab, dass überhaupt keine Einwirkung stattfand. 1 g des Anisylphenylmonobrompropens wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Natriumäthylat längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, ohne dass die geringste Einwirkung oder Abscheidung von Bromnatrium zu bemerken gewesen wäre. Der Alkohol wurde dann abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedene zähe Masse erstarrt beim Stehen und Rühren und krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln. Der Schmelzpunkt lag wieder bei 51–52°. Die Brombestimmung ergab: 0.1375 g Sbst.: 0.0854 g AgBr = 26.43 pCt. Br. Die bei dem Versetzen des Aetherrückstandes mit Wasser erhaltene Lösung liess keine Spur von gebildetem Bromnatrium erkennen. Das Natriumäthylat hatte somit garnicht auf das gebromte Anisylphenylpropen eingewirkt.

Das Anisylphenylpropen bietet somit in seinem Verhalten zu Brom gegenüber den einfach arylirten Propenen sehr bemerkenswerthe Unterschiede dar, welche nur auf die Häufung der aromatischen Reste an dem α-Kohlenstoff des Propens zurückzuführen sind.

Die Abspaltung des noch vorhandenen Propenwasserstoffs mit dem Brom erfolgt hier so ausserordentlich leicht, dass auch bei Ausschluss aller den Austritt von Bromwasserstoff begünstigenden Lösungsmittel die Darstellung eines Dibromids unter den gewöhnlichen Temperaturbedingungen überhaupt nicht möglich zu sein scheint.

Stuttgart, December 1903. Laborat. für allgem. Chemie der techn. Hochschule.

38. C. Hell und H. Bauer: Aromatische Propenverbindungen. III. Mittheilung: Diphenyl-propen und Phenyl-methyl-propen.

(Eingegangen am 30. December 1903.)

Wie aus der voranstehenden Mittheilung hervorgeht, wurde bei dem Anisyl-phenyl-propendibromid in seiner Unbeständigkeit ein eigenartiges, von den seither von uns untersuchten Propenverbindungen abweichendes Verhalten beobachtet. Aus unseren früheren Untersuchungen geht aber hervor, dass die in Parastellung zur Propengruppe sich befindende Oxyalkylgruppe auf die Reactionsfähigkeit derartiger Propendibromide einen bedeutenden Einfluss ausübt. Wir zogen deshalb das Diphenyl-propen und das Phenyl-methyl-propen in den Bereich unserer Untersuchungen.

Das Diphenyl-propen (I) sowohl, wie auch das α-Phenyl-

$$\text{I.}\quad {C_6H_5 \atop C_6H_5}{>}C{:}CH.CH_3 \qquad\qquad \text{II.}\quad {C_6H_5 \atop CH_3}{>}C{:}CH.CH_3.$$

α-methyl-propen (II) verhält sich der Einwirkung von Brom völlig analog dem Anisyl-phenyl-propen. Das Dibromid, das zuerst gebildet wird, spaltet schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff ab und geht in die β-Brompropenylverbindung über:

$$(R)_2C{:}CH.CH_3 + Br_2 = \underset{\text{nicht beständig}}{(R)_2CBr.CHBr.CH_3}$$

$$\rightarrow (R)_2C{:}CBr.CH_3 + HBr.$$

Es ist also auch bei diesen aromatischen Propendibromiden im Einklang mit dem Dibromid des Anisyl-phenyl-propens ein Bromatom der Seitenkette äusserst beweglich. Diese Beweglichkeit äussert sich bei demselben aber darin, dass es mit dem Wasserstoffatom der in

Nachbarstellung sich befindenden CH-Gruppe unter Bromwasserstoffbildung reagirt, wodurch eine Kohlenstoffdoppelbindung gebildet wird.

Es sind nun in der Litteratur einige vereinzelte Angaben über analog zusammengesetzte aliphatische Dibromide und Dichloride zu finden. Bei allen denjenigen, welche eine dem Diphenyl- oder Phenyl-methyl- oder Anisyl-phenyl-Propendibromid analoge Zusammensetzung haben, also die Gruppirung $(R)_2CBr.CHBr.CH_3$ enthalten, findet man die Angabe, dass sie unbeständig sind und leicht Bromwasserstoff abspalten. Auf Grund dieser Angaben und der Resultate unserer Untersuchungen liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass eben allgemein diese Gruppe, $(R)_2CBr.CHBr.CH_3$, keine Beständigkeit zeigt. In wie weit diese Ansicht der Verallgemeinerung berechtigt ist, werden die weiteren Untersuchungen über derartige Dibromide, mit welchen wir zur Zeit beschäftigt sind, zeigen.

Eine solche Aehnlichkeit, wie sie die Dibromide des Diphenyl-propens und des Phenyl-methyl-propens in Bezug auf ihre Unbeständigkeit zeigen, findet man bei den von diesen Propenverbindungen sich ableitenden Alkoholen schon nicht mehr. Das Diphenyl-äthyl-carbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CH_3$, lässt sich in Form schöner Krystalle erhalten, ist aber beim Erhitzen nicht beständig; schon beim Destilliren im Vacuum spaltet dasselbe Wasser ab und geht in das Propen über. Phenyl-methyl-äthyl-carbinol, $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.CH_3$, dagegen ist beständig und lässt sich, wie A. Klages schon angegeben hat, im Vacuum unzersetzt destilliren.

Das Diphenyl-β-brom-propen, $(C_6H_5)_2C:CBr.CH_3$, und das Phenyl-methyl-β-brom-propen, $(C_6H_5)(CH_3)C:CBr.CH_3$, zeigen sich der Einwirkung von Natriumäthylat gegenüber sehr beständig; selbst wenn man nach dem Abdestilliren des Alkohols im Oelbade auf 120° erhitzt, erfolgt keine weitere Bromwasserabspaltung.

Besonders interessant ist noch das verschiedene Verhalten der beiden β-Brompropenylverbindungen. Das Diphenyl-β-brompropen reagirt mit weiterem Brom weder unter Addition noch unter Substitution. Das Phenyl-methyl-β-brompropen addirt erst Brom, und bei weiterem Zusatz von Brom tritt unter Bromwasserstoffentwickelung auch Substitution ein.

Experimenteller Theil.

Diphenyl-äthyl-carbinol, $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.CH_3$. Lässt man Benzophenon auf die berechnete Menge Magnesiumjodäthyl einwirken, so erhält man nach dem Zersetzen der Magnesiumverbindung

mit Wasser und Schwefelsäure durch Ausäthern das Carbinol[1]). Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in schön ausgebildeten Krystallen vom Schmp. 94—95°.

0.1702 g Sbst.: 0.5275 g CO_2, 0.1114 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O$. Ber. C 84.90, H 7.55.

Gef. » 84.54, » 7.30.

Diphenylpropen, $(C_6H_5)_2C:CH.CH_3$. Kocht man das Diphenyl-äthyl-carbinol mit Essigsäureanhydrid einige Stunden am Rückflusskühler, giesst das Reactionsproduct in Wasser, und schüttelt nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat mit Aether aus, so hinterbleibt das Diphenylpropen als weisse Krystallmasse, welche aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirt, Schmp. 52°. Direct aus Benzophenon und Magnesiumjodäthyl lässt es sich nach der Methode von Klages[2]) herstellen.

Einwirkung von Brom auf Diphenyl-propen.

In eine Lösung von 20 g Diphenylpropen in Chloroform oder Aether wurden unter guter Kühlung und stetem Umrühren 5.1 ccm Brom langsam zutröpfeln gelassen. Das Brom wurde unter sofortiger Entfärbung ohne Bromwasserstoffentwickelung aufgenommen. Lässt man nun den Aether oder das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so beginnt, sobald der grösste Theil des Lösungsmittels verdampft ist, eine geringe Bromwasserstoffentwickelung, welche aber immer mehr zunimmt und durch Erwärmen auf dem Wasserbade noch erhöht werden kann. Das anfangs dickflüssige Oel wird immer dünnflüssiger und geht bei der Destillation im Vacuum bei 12 mm Druck zwischen 169° und 170° als hellgelbes Oel über Beim Anreiben mit Alkohol erstarrt es zu einer weissen Krystallmasse und lässt sich dann aus Alkohol umkrystallisiren. Es bildet feine, farblose Nadeln vom Schmp. 48—49°; in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform löslich.

0.3338 g Sbst.: 0.8039 g CO_2, 0.1360 g H_2O. — 0.1847 g Sbst.: 0.1265 g AgBr. — 0.1178 g Sbst.: 0.0816 g AgBr.

$(C_6H_5)_2C:CBr.CH_3$. Ber. C 65.93, H 4.75, Br 29.30.

Gef. » 65.70, » 4.58, » 29.15, 29.41.

Beim Behandeln mit überschüssigem Brom konnte weder eine Entfärbung noch eine Bromwasserstoffentwickelung beobachtet werden. Nach dem Verdunsten des Broms krystallisirte die β-Brompropenylverbindung in Form ihrer charakteristischen Nadeln vom Schmp.

---

[1]) Dieselbe Verbindung wurde von Masson auch aus Magnesiumphenylbromid und Propionsäureester erhalten. Masson giebt den Schmp. 91—92° an. Compt. rend. 132, 483.

[2]) Diese Berichte 35, 2647 [1902].

48—49°. Eine weitere Abspaltung von Bromwasserstoff durch Einwirkung von Natriumäthylat konnte nicht erzielt werden. Es wurde stets die β-Brompropenylverbindung unverändert wiedererhalten.

Das Phenyl-methyl-äthyl-carbinol, $(C_6H_5)(CH_3)C(OH).CH_2.CH_3$ und das Phenyl-methyl-propen, $(C_6H_5)(CH_3)C:CH.CH_3$, wurden schon von Klages[1]) hergestellt und beschrieben. Wir haben den Angaben dieses Autors nichts mehr hinzuzufügen.

Einwirkung von Brom auf Phenyl-methyl-propen.

Die Einwirkung von Brom verläuft völlig analog derjenigen auf das Diphenylpropen; es wurde ebenfalls zuerst Absorption von Brom und nachher Entwickelung von Bromwasserstoff beobachtet. Es hat allerdings den Anschein, als ob die Bromwasserstoffabspaltung noch bedeutend leichter erfolgen würde, als bei dem Diphenylpropen; isolirt konnte jedenfalls das Dibromid nicht werden. Andererseits ist es aber auch ausserordentlich schwierig, die letzten Reste von Bromwasserstoff aus dem gelben Oele zu entfernen, was anfangs die Analysenresultate sehr beeinträchtigte. Nach wiederholtem Destilliren wurde die β-Brompropenylverbindung als ein hellgelbes Oel vom Sdp. 114—116° bei 13 mm Druck erhalten, das die Augen heftig reizt.

0.3851 g Sbst.: 0.810 g CO_2, 0.1891 g H_2O. — 0.5270 g Sbst.: 0.4747 g AgBr.

$\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}\!>C:CBr.CH_3.$ Ber. C 56.87, H 5.22, Br 37.90.
Gef. » 57.27, » 5.54, » 38.42.

Auch bei dieser Verbindung konnte durch Natriumäthylat eine weitere Bromwasserstoffabspaltung nicht erzielt werden. Es wurde stets das Phenyl-methyl-β-brompropen unverändert wiedererhalten.

Lässt man Brom auf dasselbe einwirken, so findet zuerst eine directe Aufnahme desselben unter geringer Bromwasserstoffentwickelung statt. Bei weiterem Zusatz nimmt Letztere zu, und es wird ein dickflüssiges Oel erhalten, welches nicht unzersetzt destillirbar war, aber auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Stuttgart, December 1903. Laboratorium für allgemeine Chemie der Technischen Hochschule.

[1]) Diese Berichte 35, 3508 und 2641 [1902].

39. F. W. Semmler: Ueber Menthon, Campherphoron und Pinophoron.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Da in dem Menthonmolekül zweifellos eine Methylengruppe neben CO steht, wie aus meiner Aboxydation des Pulegons zur β-Methyl-Adipinsäure folgt, so muss Benzaldehyd mit dem Menthon auch unter Wasserabspaltung reagiren und Benzyliden-Menthon entstehen. Arbeitet man in alkalischer Lösung, so dürfte dem Letzteren zweifellos folgende Constitution zukommen:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CH.C \begin{array}{c} H_2C \quad CH_2 \\ \langle \qquad \rangle \\ CO \quad C:CH.C_6H_5 \end{array} CH.CH_3;$$

condensirt man dagegen in saurer Lösung, so kann die doppelte Bindung auch an anderer Stelle stehen, indem die Salzsäure-Abspaltung nicht nach der Phenylgruppe zu gehen braucht. C. Martine[1]) hat zwei Benzylidenmenthone dargestellt vom Schmp. 51° und 47°; Wallach[2]) hat schon früher Benzylidenmenthon erhalten, sowohl bei alkalischer als auch saurer Condensation. Beide Forscher geben die Bildung von Oximen an, Wallach vom Schmp. 161°, Martine zwei Oxime vom Schmp. 172° und 153°, indem Letzterer hinzufügt, dass vorzüglich das Erstere gebildet wird. Ich fand, dass bei alkalischer Condensation in der Kälte (um event. Umlagerungen zu vermeiden) ein Benzylidenmenthon entsteht, welches mit Hydroxylamin reagirt unter Bildung eines Productes vom Schmp. 162°. Bei beiden Forschern habe ich eine Analysenangabe nicht finden können. Infolge der Erfahrungen, die ich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzyliden-Tanaceton[3]) machte, zog ich obige Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf Benzyliden-Menthon in den Kreis meiner Untersuchungen. Es hatte sich beim Benzyliden-Tanaceton herausgestellt, dass in der Hauptsache ein Anlagerungsproduct, ein Hydroxylamin Benzyliden-Tanaceton gebildet wird.

Benzyliden-Menthon-Hydroxylamin.

Condensirt man Menthon mit Benzaldehyd in alkalischer Lösung, so erhält man ein Product, welches unter 15 mm Druck bei 193° siedet Volumgewicht 1.0145, $n_D = 1.549$. Im Wesenlichen ist das Oel, welches Neigung zum Krystallisiren besitzt, einheitlich. Lässt man

[1]) Chem. Centralblatt 1901 II, 416, und 1902 II, 280.

[2]) Diese Berichte 29, 1595 [1896]; Ann. d. Chem. 305, 261.

[3]) Diese Berichte 36, 4367 [1903].

auf dieses Benzyliden-Menthon (18 g) salzsaures Hydroxylamin (5.5 g und 8 g $HNaCO_3$ einwirken, so erhält man nach ½-stündigem Kochen ein alsbald zu Nadeln erstarrendes Product vom Schmp. 162°; um krystallisirt wurde aus Petroläther.

$C_{17}H_{26}NO_2$.	Ber.	C 73.86,	H 8.89,	N 5.09.
$C_{17}H_{23}NO$.	»	» 79.38,	» 8.95,	» 5.45.
	Gef.	» 74.15.	» 9.09,	» 5.52.

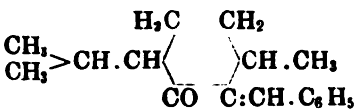
Demnach liegt kein Oxim vor, sondern ein Hydroxylamin-Anlagerungsproduct; dasselbe löst sich demnach auch in Säuren und kann durch Alkalien wieder ausgefällt werden. Zur weiteren Aufklärung wurde der Körper reducirt mit Natrium und Alkohol (cf. Wallach l. c.); es wurde eine Base erhalten, welche folgende Eigenschaften aufwies.

Dihydro-Benzyliden-Menthol-Amin (α-Aminobenzyl-Menthol).

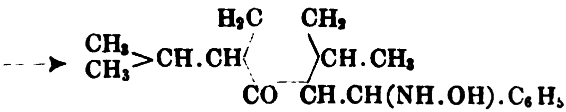
Sdp.$_{15}$ 202—206°, Volumgewicht$_{20}$ = 1.013, n_D = 1.5255.

$C_{17}H_{17}NO$	Ber.	C 78.16,	H 10.35,	N 5.36.
	Gef.	» 78.05,	» 10.39,	» 5.85.

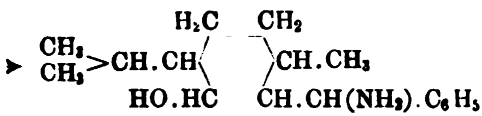
Wäre das Ausgansmaterial ein Oxim gewesen, so durfte das Reductionsproduct keinen Sauerstoff mehr enthalten; folgende Constitutionsformeln geben den Uebergang an:



Benzylidenmenthon



Benzyliden-Menthon-Hydroxylamin

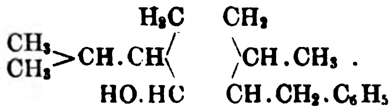


Dihydro-Benzyliden-Menthol-Amin

Dihydro-Benzyliden-Menthol (Benzyl-menthol).

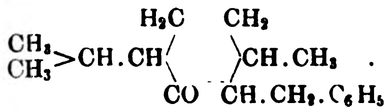
Reducirt man Benzyliden-Menthon in bekannter Weise mit Natrium und Alkohol, so erhält man ein Oel, welches theilweise erstarrt.

Sdp.$_9$ 179—180°, Volumgewicht$_{20}$ = 0.9904, n_D = 1.5255.



Dihydro-Benzyliden-Menthon (Benzyl-menthon).

Oxydirt man Dihydro-Benzyliden-Menthol in Eisessig mit Chromsäure, so erhält man das Dihydro Benziliden-Menthon,



$C_{17}H_{24}O$. Ber. C 83.60, H 9.84.
Gef. » 83.51, » 9.91.

Sdp.$_{10}$ 175—178°, Volumgewicht$_{20}$ = 0.981, n_D = 1.515.
Molekularrefraction. Ber. $C_{17}H_{21}O$(⌐3) = 75.1. Gef. 75.1.

Hieraus ein Oxim herzustellen, ist mir bisher nicht gelungen; es ist sehr gut möglich, dass die vielen benachbarten *substituirten* Kohlenstoffatome eine räumliche Behinderung ausüben; auch ein Semicarbazon liess sich bisher nicht erhalten.

Die Versuche werden nach sämmtlichen Richtungen fortgesetzt.

Dihydro-Camphorylalkohol, $C_9H_{18}O$.

Vor zwei Jahren[1]) erwähnte ich in einer Notiz über Campherphoron, dass die von mir früher aufgestellte Formel durch neue Untersuchungen zum Theil in Gemeinschaft mit Hrn. Schoeller[2]) von neuem bestätigt worden ist. Da inzwischen auch von Wallach bei Derivaten des Pulegons vielleicht identische Verbindungen erhalten wurden[3]), soll in Folgendem über die seiner Zeit erhaltenen Resultate berichtet werden.

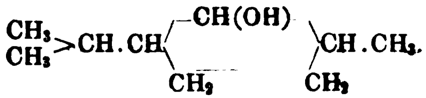
Reducirt man das Campherphoron in bekannter Weise mit Natrium und Aethylalkohol, so erhält man nach weiterem Verarbeiten einen Alkohol von folgenden Eigenschaften:

---

[1]) Diese Berichte 25, 1021 [1892].
[2]) Vergl. W. Schoeller, Dissertation, Greifswald 1902.
[3]) Ann. d. Chem. 326, 125.

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.14, H 11.43.
$C_9H_{18}O$. » » 76.06, » 12.67.
Gef. » 76.13, » 12.77.

Hieraus folgt, dass bei gleichzeitiger Reduction der Ketogruppe zur Alkoholgruppe eine benachbart stehende doppelte Bindung reducirt wurde; unter Zugrundelegung meiner Campherphoronformel muss diesem Alkohol folgende Constitution zukommen:



Sdp. 185—192; spec. Gewicht bei $20^0 = 0.899$; $n_D = 1.4604$.

Der Geruch des Alkohols erinnert an Menthol.

Das Phenylurethan, in bekannter Weise dargestellt, schmilzt bei 82^0 und kann aus Methylalkohol in feinen Nadeln erhalten werden.

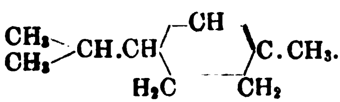
Das Acetat wurde aus dem Alkohol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (1 Stde. am Rückflusskühler) erhalten; der Siedepunkt lag nach wiederholtem Fractioniren unter 14 mm Druck bei 92—94°; spec. Gewicht = 0.930; $n_D = 1.432$.

$C_9H_{17}O.C_2H_3O$. Ber. C 71.73, H 10.87.
Gef. » 71.52, » 10.85.

Anhydro-Camphorylalkohol, C_9H_{14}, wird erhalten, wenn man den Alkohol mit der ca. 4-fachen Menge wasserfreier Oxalsäure ca. 5 Minuten im Luftbade zum Sieden erhitzt; man äthert das Destillat aus, entfernt den Aether und muss nunmehr wiederholt über Natrium destilliren.

Sdp. ca. 144—146°; $n_D = 1.4478$; spec. Gewicht bei $20^0 = 0.801$.

Der Kohlenwasserstoff ist ungesättigt, denn er entfärbt sofort Kaliumpermanganat; ebenso werden 2 Atome Brom aufgenommen unter Bildung eines öligen Dibromids; dem Kohlenwasserstoff kommt wahrscheinlich folgende Constitution zu:



Dihydro-Camphoron, $C_9H_{16}O$.

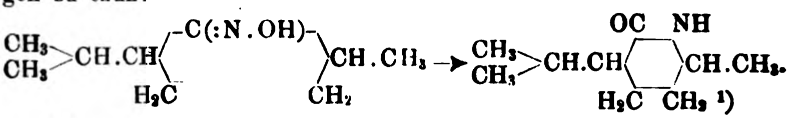
Ist die obige Constitution für den Dihydro-Camphorylalkohol die richtige, dann muss er, mit Chromsäure oxydirt, ein Keton liefern. 10 g von diesem Alkohol wurden in Eisessig gelöst und mit ca. 6 g Chromsäure unter guter Kühlung oxydirt; am Schluss wird ca. ½ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; man neutralisirt mit Soda, destillirt mit Wasserdämpfen ab und äthert das Destillat aus. Nach Entfer-

nung des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches bei ungefähr 184—185° siedet.

Spec. Gewicht = 0.887; n_D = 1.4389.

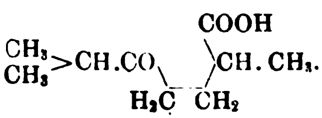
Der Körper ist ein Keton, da er mit Semicarbazid glatt ein Semicarbazon liefert. Schmelzpunkt des Semicarbazons bei 196—197°; aus diesem Semicarbazon lässt sich das Keton mit obigen physikalischen Daten regeneriren.

Mit Hydroxylamin reagirt das Keton ebenfalls, wenn auch nur langsam; man muss bei dem Isoliren sorgsam jede freie Mineralsäure vermeiden, weil sonst sofort die Umlagerung in das isomere Piperidon stattfindet und dieses sich schwer trennen lässt vom Oxim. Schmelzpunkt des Oxims bei ca. 79°. Die Umlagerung in das isomere Piperidon erfolgt schon beim Stehen mit verdünnter Schwefelsäure; wahrscheinlich haben wir es dabei mit folgenden Umsetzungen zu thun:



Zur weiteren Aufklärung der Constitution des Ketons wurde dasselbe mit Kaliumpermanganat in der Kälte oxydirt; nach dem Abdestilliren mit Wasserdämpfen wurde vom Manganniederschlag abfiltrirt, angesäuert und ausgeäthert. Der Aether nahm 2 Säuren auf, welche durch die Semicarbazone getrennt werden konnten; es entstand nämlich bei der Behandlung mit Semicarbazid eine höher schmelzende Semicarbazonsäure, Schmp. 167—168°, und daneben in geringer Menge eine Semicarbazonsäure vom Schmp. 140°. Den beiden Semicarbazonsäuren, die dieselbe Bruttoformel $C_{10}H_{19}O_3N_3$ besitzen, entsprechen zwei Ketosäuren $C_9H_{16}O_3$.

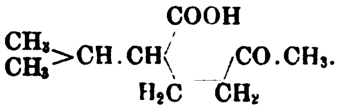
I. Ketosäure aus dem Semicarbazon vom Schmp. 167—168°. Dieselbe stimmt in jeder Weise überein mit der von mir aus dem Carvenon erhaltenen Ketosäure $C_9H_{16}O_3$; sie giebt eine Oximsäure vom Schmp. 75°; der Säure, welche bei weiterer Oxydation α-Methylglutarsäure, Schmp. 77°, liefert, kommt daher folgende Constitution zu:



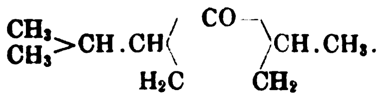
$Sdp._{14}$ 166—168°; spec. Gewicht = 1.0214; n_D = 1.4488.

[1]) Die Reaction ist analog der von F. St. Kipping beim α-Hydrindonoxim (diese Berichte 27, Ref. 598) beobachteten und später von Wallach bei vielen Ketoximen der Terpenreihe bestätigten Umsetzung (Ann. d. Chem. 312, 173).

II. Ketosäure, aus dem Semicarbazon vom Schmp. 140° Sdp. 156° bei 14 mm Druck; diese Säure reagirt mit unterbromigsaurem Natron unter Erzeugung einer Dicarbonsäure vom Schmp. 95° und der Bruttoformel $C_8H_{14}O_4$; da die Ketosäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat auch Isopropylbernsteinsäure vom Schmp. 117° liefert, welche durch ihr Calciumsalz isolirt werden kann, so kann obige Säure, Schmp. 95°, nur α-Isopropyl-glutarsäure sein; der Ketosäure II muss demnach folgende Constitution eigen sein:



Aus diesen glatten und nur eindeutigen Aboxydationsversuchen ergiebt sich demnach wiederum nur eine einzige eindeutige Constitutionsformel für das Dihydro-camphoron:



Pinophoron, $C_9H_{14}O$.

Um einen weiteren Beitrag zur Constitution der Pinonsäure zu liefern und um die Reactionen kennen zu lernen, welche bei der trocknen Destillation der Calciumsalze von höher molekularen Ketonsäuren eintreten, veranlasste ich Hrn. Hoffmann[1]), das Calciumsalz der Pinonsäure zu destilliren.

Die Pinonsäure wurde nach meinem Verfahren[2]) dargestellt; es war nicht nöthig, die feste α-Modification, Schmp. 103°, zu isoliren. Die Destillation des Calciumsalzes wurde analog der Destillation des camphersauren Calciumsalzes vorgenommen. Die indifferenten Producte gingen mit der durchgeleiteten Kohlensäure über. Bei gewöhnlichem Druck destillirt, ergaben sie im wesentlichen 3 Hauptfractionen:

1. Sdp. 56—120°, 2. Sdp. 120—175°, 3. Sdp. 175—225°.

In der ersten Fraction konnte Aceton nachgewiesen werden durch die Darstellung des Acetoxims, Schmp. 59—60°.

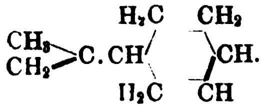
Die zweite Fraction enthält im wesentlichen einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14}; man erhält ihn, indem man die zweite Fraction wiederholt über Natrium siedet.

Spec. Gewicht bei 20° = 0.8142, n_D = 1.4628, Molekularrefraction = 40.16, berechnet für $C_9H_{14}|^{=}_{2}$ = 40.61, Sdp. 140°.

[1]) Vergl. Hoffmann, Inaug.-Dissertation, Greifswald 1902.

[2]) Diese Berichte 28, 1344 [1895].

Von Brom nimmt der Kohlenwasserstoff annähernd 4 Atome auf. Kaliumpermanganat oxydirt den Kohlenwasserstoff leicht; es entsteht dabei eine Dicarbonsäure, welche, mit Bichromat und Schwefelsäure weiter oxydirt, eine Ketosäure liefert, da aus ihr ein Semicarbazon entsteht. Alle diese Reactionen weisen darauf hin, dass dem Kohlenwasserstoff wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:



Die dritte Fraction ist die Hauptfraction; nach wiederholtem Fractioniren geht die Hauptmenge bei 203—205° über.

$C_9H_{14}O$. Ber. C 78.26, H 10.15.
Gef. » 78.43, » 10.04.

Spec. Gewicht = 0.9284, n_D = 1.4805.

Semicarbazon, Schmp. 157—158°.

$C_{10}H_{17}N_3O$. Ber. C 61.54, H 8.66, N 22.53.
Gef. » 61.76. » 8.64, » 22.13.

Aus dem Semicarbazon lässt sich das Keton nicht glatt regeneriren, da theilweise ein Kohlenwasserstoff dabei entsteht, wie ich es auch beim Sabinenketon seiner Zeit nachwies.

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf das Keton bildete sich ein Oxim, welches sich nicht in festem Zustande wieder abscheiden liess, da dasselbe sich in Berührung mit Mineralsäuren sofort in das Piperidon umsetzte. Das Piperidon $C_9H_{15}NO$ siedete unter 14 mm Druck bei 136—140°.

$C_9H_{15}NO$. Ber. C 70.59, H 9.80, N 9.15.
Gef. » 70.49, » 10.04, » 9.23.

Mit den meisten Alkaloïdreagentien entstanden starke Fällungen.
Spec. Gewicht = 0.9904, n_D = 1.5014.

Dieses Piperidon lässt sich aufspalten zur Amidosäure $C_9H_{17}NO_2$ vom Schmp. 204—206°.

$C_9H_{17}O_2N$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.18.

Aus allen diesen Reactionen folgt nun, dass die Ketogruppe des Ketons $C_9H_{14}O$ im Kern stehen muss; das Keton ist ausserdem ungesättigt, da es leicht Brom aufnimmt und sich sofort von Kaliumpermanganat oxydiren lässt. Um nun zu entscheiden, ob die doppelte Bindung der Ketogruppe benachbart steht, wurde das Keton mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise reducirt.

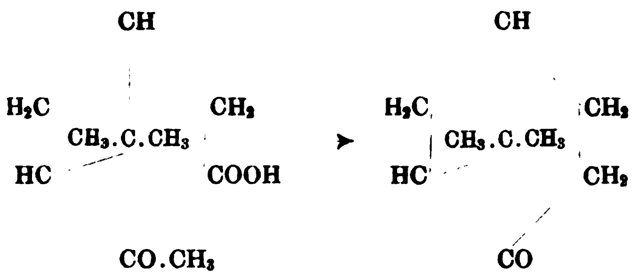
Pinocamphorylalkohol, $C_9H_{16}O$.

$C_9H_{16}O$. Ber. C 77.15, H 11.43.
Gef. » 76.90, » 11.57.

Sdp. ca. 203°, spec. Gewicht bei 20° = 0.921, n_D = 1.483.

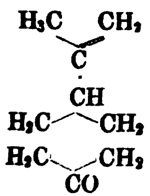
Demnach ist die doppelte Bindung noch erhalten.

Was die Constitution des Pinophorons anlangt, so muss dasselbe ein Keton sein; die Ketogruppe muss im Kern stehen und die doppelte Bindung muss in der Seitenkette stehen, da wir bei der Oxydation eine Keto-dicarbonsäure erhalten. Aus der Pinonsäure $C_{10}H_{16}O_3$ müssen demnach CO und H_2O abgespalten sein im Gegensatz zur Camphersäure, wo bei der Bildung des Campherphorons CO_2 und H_2O abgespalten werden; hieraus folgt aber, dass bei dem Ringschluss die CO-Gruppe der Pinonsäure intact geblieben sein muss und auch die Ketogruppe des Pinophorons liefert; ferner folgt, dass die Hydroxylgruppe des Wassers hergenommen sein muss aus der Carboxylgruppe der Pinensäure, sodass wir folgenden Vorgang haben:



Pinonsäure. primäres Keton.

Dieses Keton ist aber nicht beständig, sondern der Vierring geht bei der hohen Temperatur auf, und es bildet sich die doppelte Bindung wie bei der Dipentenbildung aus Pinen bei höherer Temperatur nach der Seitenkette hin:



Pinophoron.

Mit dieser Formel lassen sich alle Reactionen des Pinophorons gut vereinigen; dass die CH_3-Gruppe das H-Atom bei der Wasserabspaltung hergiebt, ist ohne weiteres verständlich wegen der benachbarten CO-Gruppe. Andere Ketosäuren sollen analog behandelt werden.

Greifswald, im Januar 1904.

40. K. A. Hofmann und K. L. Gonder: Verbindungen von Wismuthsalzen mit Thioharnstoff.

[Mittheilung a. d. chem. Labor. d. kgl. Akademie d. Wissenschaften z. München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

In letzter Zeit sind die Kenntnisse von den Thioharnstoffmetallsalzen besonders durch zwei Mittheilungen wesentlich bereichert worden. A. Rosenheim und W. Löwenstamm[1]) untersuchten die Thiocarbamide von einwerthigem Kupfer, Silber, Thallium und Alkalimetallen, während V. Kohlschütter[2]) ausser den Cuprosalzen auch einige hierher gehörige Quecksilberverbindungen in den Bereich seiner Studien über Complexbildung zog.

Wir wollen keineswegs die von den citirten Autoren geplante Fortführung dieser für den Ausbau der Werner'schen Theorie wichtigen Arbeiten beschränken, sondern wir theilen hier nur unsere zur Charakteristik des Wismuths dienenden Resultate mit, auf deren Ausarbeitung im Sinne der Coordinationslehre wir aber verzichten.

Unsere Absicht ging dahin, gut krystallisirende Wismuthverbindungen herzustellen, die eine Trennung von dem noch immer räthselhaften Polonium der Curie's ermöglichen sollten. Geeignet erschienen für diesen Zweck die Einwirkungsproducte von Thioharnstoff auf Wismuth-Nitrat und -Chlorid.

Setzt man zu einer alkoholischen Aufschlämmung von kryst. Wismuthnitrat (im Ueberschuss) unter Umrühren eine gesättigte, alkoholische Thioharnstofflösung, so tritt schon in der Kälte der Umsatz ein. Die gelbgrüne, filtrirte, alkoholische Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten über Schwefelsäure citronengelbe Blättchen aus, die mit Alkohol gewaschen, auf Thon gepresst und dann im Vacuum getrocknet wurden.

0.1524 g Sbst.: 0.1908 g $BaSO_4$. — 0.1524 g Sbst.: 0.0678 g Bi_2S_3. — 0.1422 g Sbst.: 24.6 ccm N (1 L = 1.1164 g). — 0.1779 g Sbst.: 31.2 ccm N (1 L = 1.1074 g). — 0.1398 g Sbst.: 0.0314 g CO_2. — 0.1086 g Sbst.: 0.0202 g H_2O.

$BiC_3S_3N_8H_{13}O_7$.	Ber. Bi	36.08,	C 6.23,	S 16.64,	N 19.38,	H 2.27.
	Gef. »	36.15,	» 6.12,	» 17.10,	» 19.31, 19.42,	» 2.09.

Nach diesem Analysenresultat kann man das Salz auffassen als eine Molekülverbindung von basischem Wismuthnitrat mit drei Molekülen Thioharnstoff, entsprechend der Formel $Bi(CSN_2H_4)_3(NO_3)_2OH$.

Dieses Salz löst sich leicht in wenig Wasser, auch in verdünnter Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Verdünnen farblos wird.

---

[1]) Zeitschrift anorg. Chem. 34, 62 [1903].

[2]) Diese Berichte 36, 1151 [1903].

Ammoniak oder Natronlauge bringen in der wässrigen Lösung einen schwach gelb gefärbten Niederschlag hervor, der sich beim Erwärmen roth und dann rothbraun färbt. Setzt man zur wässerigen Lösung ein wenig Chlornatrium, so entsteht eine citronengelbe Fällung, die bei überschüssigem Kochsalz wieder verschwindet.

Erwärmt man die Mischung von krystallisirtem Wismuthnitrat mit Alkohol auf ca. 70° und fügt unter fortwährendem Umrühren so viel Thioharnstoff zu, bis eine klare, dunkelrothe Lösung entsteht, dann erhält man nach dem Abkühlen prächtig rothgefärbte, prismatische Krystalle des triklinen Systems. Diese wurden mit absolutem Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet.

0.1220 g Sbst.: 0.1777 g $BaSO_4$. — 0.1410 g Sbst.: 0.2060 g $BaSO_4$, 0.0571 g Bi_2S_3. — 0.1432 g Sbst.: 28.8 ccm N (1 L = 1.1142 g). — 0.1212 g Sbst.: 0.0360 g CO_2, 0.0342 g H_2O.

$BiC_4S_4N_{10}H_{15}O_6$. Ber. Bi 32.79, C 7.548, S 20.16, N 22.06, H 2.38.
Gef. » 32.91, » 8.10, » 20.01, 20.06, » 22.41, » 3.13.

Danach erscheint diese Verbindung als ein Salz der vorhergehenden insofern, als die Wismuthhydroxylgruppe des Letzteren mit einem Molekül Thioharnstoff von der tautomeren, sauren Form $C(:NH)(NH_2)SH$ unter Wasseraustritt reagirt hat, entsprechend der Formel $Bi(CSN_2H_4)_3(NO_3)_2.CS.N_2H_3$.

Diese rothen Krystalle lösen sich in warmem Wasser mit gelber Farbe. Auf Zusatz von wenig Chlornatrium entsteht ein gelber Niederschlag, der im Ueberschuss dieses Salzes unter Entfärbung wieder verschwindet. Kocht man die wässrige Lösung, so tritt allmählich eine Trübung auf, die schliesslich als Wismuthsulfid niederfällt.

Bringt man das Wismuthnitrat bei Gegenwart von Wasser, also das Gemisch von basischem Nitrat und saurer Lösung mit einer hinreichenden Menge von Thioharnstoff zusammen, so löst sich, besonders beim Erwärmen auf ca. 80°, das basische Salz auf, und aus dem tiefrothen Filtrat scheiden sich beim Verdunsten im Vacuum rothgefärbte, schön ausgebildete Krystalle des triklinen Systems vom Habitus des Kupfervitriols ab. Diese wurden zur Entfernung kleiner Schwefeltheilchen mit absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschen und danach auf porösem Thon im Vacuum getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.0544 g Bi_2S_3. — 0.2448 g Sbst.: 0.0846 g Bi_2S_3. — 0.2105 g Sbst.: 42.2 ccm N (1 L = 1.1226 g). — 0.1594 g Sbst.: 32 ccm N (1 L = 1.1105 g). — 0.2530 g Sbst.: 0.0788 g CO_2, 0.0580 g H_2O.

$BiC_5S_5N_{12}O_7H_{21}$. Ber. Bi 28.56, C 8.22, N 23.07, H 2.90.
Gef. » 29.12, 29.14. » 8.49, » 22.50, 22.29. » 2.57.

Da diese Verbindung in wässriger Flüssigkeit entsteht, so ist anzunehmen, dass ein mit 5 Molekülen Thioharnstoff vereinigtes basisches Nitrat vorliegt, im Sinne der Formel $Bi(CSN_2H_4)_5(NO_3)_2OH$.

Aehnlich dem Wismuthnitrat verhält sich auch das Chlorid in alkoholischer oder wässriger Mischung gegen Thioharnstoff.

In absolutem Alkohol bildet sich eine gelbgrüne, dann orangefarbene Lösung, aus der bald kleine Rosetten ausfallen. Diese entfernt man, um Beimengung von später auftretenden, rothen, kugelig vereinten Nadeln zu vermeiden, möglichst bald aus der Flüssigkeit, und wäscht diese mit kaltem, absolutem Alkohol fort. Zur Analyse wurde die vacuumtrockne Substanz verwendet.

0.2169 g Sbst.: 0.1181 g Bi_2S_3. — 0.1216 g Sbst.: 0.0678 g Bi_2S_3. — 0.2030 g Sbst.: 0.0437 g CO_2, 0.0371 g H_2O. — 0.1917 g Sbst.: 0.2143 g $BaSO_4$. — 0.1216 g Sbst.: 0.1408 g $BaSO_4$. — 0.1266 g Sbst.: 0.1163 g AgCl. — 0.1820 g Sbst.: 14.7 ccm N (1 L = 1.1078 g). — 0.2272 g Sbst.: 25.2 ccm N (1 L = 1.1045 g).

$BiC_2S_2N_4H_8Cl_3$.	Ber.	Bi 44.64,	C 5.139,	S 13.73,	Cl 22.77,
	Gef.	» 44.24, 45.3,	» 5.87,	» 15.38, 15.9,	» 22.71,
	Ber.	N 11.99.	H 1.73.		
	Gef.	» 12.25, 12,33,	» 2.05.		

Nach Bildungsweise und Zusammensetzung enthält diese Substanz ein Molekül Wismuthchlorid mit 2 Molekülen Thioharnstoff verbunden, entsprechend der Formel $Bi(CSN_2H_4)_2Cl_3$. Dass hier das Wismuth nicht als basisches, sondern als normales Chlorid auftritt, ist wenig auffällig, da ja die Bildung in alkoholischer Lösung erfolgte; dass aber auch in wässriger Mischung die ausgesprochene Tendenz des Wismuthchlorids zur Hydrolyse durch Thioharnstoff aufgehoben wird, ist sehr merkwürdig. Setzt man nämlich zu der aus Oxychlorid und saurer Lösung bestehenden Aufschlämmung des Wismuthchlorids in Wasser unter Erwärmen und Umrühren Thioharnstoff, so erhält man eine tiefrothe Lösung, aus der beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure sich prächtig roth schillernde, doppeltbrechende Kryställchen des monoklinen Systems abscheiden, denen sich später gelbe Körnchen beimengen. Diese entfernt man durch warmen Eisessig und trocknet die rothen Krystalle im Vacuum.

0.2384 g Sbst.: 0.1132 g Bi_2S_3. — 0.1478 g Sbst.: 0.0382 CO_2, 0.0304 g H_2O. — 0.1154 g Sbst.: 0.1444 g $BaSO_4$. — 0.2384 g Sbst.: 0.1870 g AgCl. — 0.1466 g Sbst.: 20.8 ccm N (1 L = 1.1029 g).

$BiC_3S_3N_6H_{12}Cl_3$.	Ber.	Bi 38.39,	C 6.63,	S 17.70,	Cl 19.58,	N 15.46,	H 2.23.
	Gef.	» 38.59,	» 7.05,	» 17.18,	» 19.39,	» 15.65,	» 2.31.

Trotzdem diese Substanz in wässriger Flüssigkeit entsteht, enthält sie doch das normale Wismuthchlorid verbunden mit 3 Molekülen Thioharnstoff nach der Formel $Bi(CSN_2H_4)_3Cl_3$.

Die beiden, soeben beschriebenen Wismuthchloridthioharnstoffverbindungen sind in Alkohol oder Wasser so gut wie unlöslich, werden aber von verdünnter Salzsäure mit grünlich-gelber Färbung aufge-

nommen. Diese verschwindet auf Zusatz von rauchender Salzsäure und tritt beim Verdünnen mit Wasser wieder auf.

Aus dem Vorhergehenden folgt die Möglichkeit, die leicht hydrolisirenden und deshalb schlecht krystallisirbaren Wismuthsalze aus wässriger oder alkoholischer Lösung in Form ihrer gut charakterisirten Thioharnstoffverbindungen abzuscheiden, und wir hoffen, dass sich hierauf eine Methode gründen lässt, mittels deren die Frage nach dem von Marckwald's Radiotellur anscheinend verschiedenen Polonium der Curie's gelöst werden kann.

---

41. K. A. Hofmann und F. Höchtlen: Krystallisirte Polysulfide von Schwermetallen.

[Mittheilung aus dem chem. Lab. der kgl. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

Unsere frühere[1]) Untersuchung betraf das schon länger bekannte, aber unrichtig gedeutete Einwirkungsproduct von gelbem Schwefelammonium auf ammoniakalische Kupferlösung und die in ähnlicher Weise aus Platinchlorid oder Thalliumchlorür entstehenden Verbindungen: sämmtlich schön krystallisirte Polysulfide von den Formeln

$$Cu.S_4.NH_4,\ Pt(S_5)_3(NH_4)_2.2\,H_2O \text{ und } Tl_2S_5.$$

Neuerdings fanden wir, dass auch Gold, Palladium, Iridium und in beschränkter Weise auch Wismuth analoge, sehr gut charakterisirbare Körper dieser Klasse liefern, wenn die Versuchsbedingungen nur wenig variirt werden.

Stets wurde als Ausgangsmaterial gelbes Schwefelammonium verwendet, das durch Sättigen einer 25-procentigen Lösung von Einfach-Schwefelammonium mit Schwefelblumen bei ca. 30° bereitet war.

Goldammoniumpolysulfid, AuS_3NH_4[2]).

Zur Darstellung trägt man in die Ammoniumpolysulfidlösung unter fortwährendem Umschütteln verdünntes, wässriges Goldchlorid (10-procentig) ein. Die Flüssigkeit färbt sich tief dunkelbraun und lässt bald darauf einen gelben, feinpulverigen Niederschlag fallen; dann setzt man noch einige Tropfen der Goldlösung zu und lässt, ohne abzufiltriren, mehrere Tage lang bei ca. + 5° ruhig stehen. So

[1]) Diese Berichte 36, 3090 [1903].

[2]) Vorläufig erwähnt wurde diese Verbindung von uns schon loc. cit. S. 3092.

erhält man kleine, glänzende, gelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als flache, rhombische Prismen von paralleler Auslöschung erscheinen. Diese werden, nach der Entfernung der Mutterlauge, mit Schwefelkohlenstoff und Aether von eventuell anhängenden Spuren freien Schwefels befreit.

Bei der Analyse wurde der Schwefel nach der Carius-Methode oxydirt, das Gold durch Glühen und der Stickstoff nach Dumas bestimmt.

0.1084 g Sbst.: 0.2460 g $BaSO_4$. — 0.1280 g Sbst.: 0.0816 g Au. — 0.1156 g Sbst.: 4.3 ccm N (14°, 710.9 mm).

AuS_3NH_4. Ber. Au 63.32, S 30.88, N 4.50.
Gef. » 63.75, » 31.16, » 4.09.

Zwar lässt sich nicht mit voller Bestimmtheit entscheiden, ob hier eine Auri- oder eine Auro-Verbindung vorliegt; aber die sonst gegen Goldchlorid sich äussernde reducirende Wirkung des Schwefelwasserstoffs lässt annehmen, dass das Gold auch in unserem Falle einwerthig auftritt und als Auroatom eine dreifache Schwefelkette hält, die ihrerseits noch die Ammoniumgruppe bindet, im Sinne der Formel $Au.S_3.NH_4$. Interessant ist hier die Analogie zwischen Gold und Kupfer; denn auch dieses liefert, wie wir früher[1]) gezeigt haben, ein Polysulfidsalz mit einwerthigem Metall und Ammonium von der Formel $Cu.S_4.NH_4$.

Um nun festzustellen, ob unter anderen Bedingungen nicht doch ein Aurisulfid entstehen kann, wurde Goldchlorid mit Schwefelwasserstoff gefällt und zwar in absolut ätherischer Lösung, da bei Gegenwart von Wasser bekanntlich[2]) nur Aurosulfid oder Auroaurisulfid erhalten worden sind. Wir fanden, dass auf Zusatz von trocknem, in Aether gelöstem Schwefelwasserstoff zur Aether-Goldchlorid-Lösung ein dunkelbrauner Niederschlag ausfällt, der nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff, absolutem Aether und Trocknen im Vacuum ziemlich annähernd die Zusammensetzung eines Aurisulfides besitzt.

0.1488 g Sbst.: 0.1200 g Au, 0.2360 g $BaSO_4$. — 0.1098 g Sbst.: 0.0879 g Au, 0.1734 g $BaSO_4$.

Au_2S_3. Ber. Au 80.40, S 19.61.
Gef. » 80.64, 80.04, » 21.78, 21.68.

Ein Versuch, auf ähnlichem Wege das Platinisulfid herzustellen, hatte nur wenig günstigen Erfolg. Zwar fällt beim Sättigen von absolut-alkoholischer Platinchloridlösung mit trocknem Schwefelwasserstoff ein dunkler Niederschlag aus, der sich durch Schwefelkohlenstoff

[1]) Diese Berichte 36, 3090 [1903].

[2]) Berzelius, Gmelin-Kraut, 6. Aufl., III, 1013; Levol, Ann. chim. [3] 30, 356.

von beigemengtem Schwefel befreien lässt, aber dennoch stimmen die Analysen nur sehr annähernd auf die Formel PtS_3H_2.

Es ist überhaupt beachtenswerth, dass die Elemente Kupfer, Platin, Gold und, wie wir weiter unten noch sehen werden, auch Iridium und Palladium beim Fällen ihrer Lösungen mit Schwefelwasserstoff nur schlecht charakterisirbare, dunkle, amorphe Sulfide liefern, während bei Anwesenheit von gelbem Schwefelammonium die krystallisirten, durchsichtigen und schön gefärbten Metallammoniumpolysulfide entstehen.

An das schon früher beschriebene[1]) Platinammoniumtripentasulfid, $PtS_{15}(NH_4)_2 . 2H_2O$, reiht sich die Iridiumverbindung, $IrS_{15}(NH_4)_3$, die gleich jenem gut krystallisirt und nur, entsprechend der verschiedenen Werthigkeit der Metallatome, sich durch die Anzahl der gebundenen Ammoniumgruppen wesentlich unterscheidet.

Zur Darstellung wird eine wässrige, ca. 10-procentige Iridiumtrichloridlösung zu dem Ammoniumpolysulfid (siehe vorher) unter fortwährendem Umrühren gesetzt, bis in der tiefrothen Flüssigkeit eine eben bleibende Trübung entsteht; dann lässt man das Gemisch im verschlossenen Kolben mehrere Monate lang bei ca. 5^0 stehen. In dieser Zeit haben sich grosse, braune, octaëdrische Krystalle ausgeschieden, die man von den beigemengten gelben Flocken durch Schlämmen leicht trennen kann. Eventuell noch vorhandene, orangefarbene Krystallplättchen lassen sich bei der Grösse unserer Krystalle ohne Mühe auf mechanischem Wege entfernen.

Nach der freundlichen Mittheilung des Hrn. Dr. Steinmetz, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut, gehören die bis 4 mm dicken, dunkelrothbraunen, octaëdrischen Krystalle zum tetragonalen System.

Verhältniss $a : b = 0.915 : 1$.

Beobachtete Flächen: $o = \{111\}$; $c = \{001\}$.

Winkeltabelle:

$$c : o = (001) : (111) = 52^0\,18'$$
$$o : o = (111) : (\bar{1}11) = 68^0\,24'.$$

In dünnen Schichten scheinen die Krystalle roth durch und zeigen, senkrecht zur Axe geschliffen, zwischen gekreuzten Nikols im convergenten Licht ein dunkles Kreuz. Spaltbarkeit liess sich nicht erkennen.

0.1102 g Sbst.: 0.0283 g Ir. — 0.1982 g Sbst.: 0.0521 g Ir. — 0.1702 g Sbst.: 0.8148 g $BaSO_4$. — 0.1052 g Sbst.: 5 ccm N (14^0, 720 mm). — 0.0730 g Sbst.: 3.5 ccm N (13^0, 713 mm).

$IrS_{15}(NH_4)_3$.	Ber.	Ir 26.51,	S 66.07,	N 5.78.
	Gef.	» 26.29, 25.68,	» 65.74,	» 5.31, 5.29.

---

[1]) Hofmann und Höchtlen, diese Berichte 36, 3091 [1903].

An dem inneren Aufbau dieser Verbindung kann kein Zweifel bestehen: das Iridium fungirt hier wie in zahlreichen anderen Fällen als dreiwerthiges Element, das durch Vermittelung von drei Pentasulfidketten drei Ammoniumgruppen bindet, entsprechend der Formel $Ir:(S_5.NH_4)_3$.

Das Palladiumammonium-dipenta-mono-sulfid, $PdS_{11}(NH_4)_2 . {}^1/_2 H_2O$, scheidet sich aus einer mit Palladiumchlorür-Chlorkalium bis zur bleibenden Trübung versetzten Ammoniumpolysulfidlösung nach dem Filtriren und mehrwöchentlichen Stehen bei ca. 5° in kugelig vereinten, feinen, glänzenden Nädelchen ab, die eine schön gelbrothe Oberflächenfarbe zeigen. Zur Reinigung wäscht man die abgesaugten Kryställchen mit Sprit, Aether und Schwefelkohlenstoff und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure während mehrerer Stunden.

0.1222 g Sbst.: 0.0256 g Pd, 0.6282 g $BaSO_4$. — 0.1180 g Sbst.: 0.6046 g $BaSO_4$. — 0.1222 g Sbst.: 5.6 ccm N (14°, 722 mm).

$PdS_{11}(NH_4)_2 . {}^1/_2 H_2O$.	Ber. Pd 21.03,	S 70.02,		N 5.55.
	Gef. » 20.95,	» 70.59,	70.36,	» 5.11.

Vergleicht man nach dem Aeusseren dieses Polysulfid mit dem Natriumsulfopalladat, PdS_3Na_2, von Schneider[1]), so fällt auf, dass dieses fast undurchsichtig, röthlich bleigrau, also viel dunkler gefärbt ist als jenes. Durch die Steigerung in der Anzahl der Schwefelatome des Moleküls wird also die Lichtabsorption vermindert und die Färbung aufgehellt.

Wesentlich anders als bei den bisher erwähnten Metallen verläuft die Einwirkung von Wismuthchlorid auf Ammoniumpolysulfid. Verwendet man wässrige Flüssigkeiten, so entsteht nur das bekannte Sulfid Bi_2S_3 neben freiem Schwefel. Giebt man aber zu einer absolut-alkoholischen Ammoniumpolysulfidlösung unter Umschütteln allmählich eine Lösung von Wismuthchlorid in absolutem Alkohol, sodass schliesslich das Polysulfid noch im Ueberschuss bleibt, dann erhält man nach mehreren Stunden bei ca. 5° glänzend schwarze, vollkommen undurchsichtige Krystalle von kurzprismatischem Habitus. Nach dem Absaugen wurde diese Substanz mit absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1802 g Sbst.: 0.0900 g Bi_2S_3, 0.5582 g $BaSO_4$. — 0.1818 g Sbst.: 0.5662 g $BaSO_4$. — 0.2508 g Sbst.: 0.0372 g H_2O, kein CO_2. — 0.1386 g Sbst.: 6.8 ccm N (10°, 713.5 mm).

$Bi_2S_{14}O_6N_4H_{16}$.	Ber. Bi 40.33,	S 43.41,		N 5.43,	H 1.54.
	Gef. » 40.58,	» 42.53,	42.76,	» 5.51,	» 1.64.

[1]) Pogg. Ann. 141, 519.

Da weder Chlor noch Kohlenstoff nachgewiesen werden konnten, so lässt sich annehmen, dass die Verbindung Sauerstoff in Form von Thiosulfatresten enthält, woraus die Constitution im folgenden Sinne abgeleitet werden kann:

$$(NH_4S_4)(NH_4S_2O_3):Bi - S.S - Bi:(S_2O_3NH_4)(S_4NH_4).$$

Diese Formel ist berechtigt, wenn man bedenkt, dass aus Polysulfiden bei der Einwirkung von Luftsauerstoff Thiosulfate entstehen, und dass diese, wie bekannt, mit Wismuthsalzen sehr beständige Verbindungen liefern.

---

42. K. A. Hofmann und V. Wölfl: Lichtempfindliche Bleisalzlösungen.

[Mitth. aus d. chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. Januar 1904.)

Während unserer Arbeiten über das radioactive Blei machten wir die Beobachtung, dass Lösungen von Chlorblei in Natriumthiosulfat am Lichte bisweilen schön mennigrothe Abscheidungen liefern, während im diffusen Licht oder im Dunkeln nur schwarzes Schwefelblei ausfällt.

Wir haben diese Erscheinungen weiter verfolgt und die Natur der im Lichte entstehenden rothen Verbindungen ermittelt. Dabei ergab sich zunächst, dass nur bei Anwesenheit von Chlor-, Brom-, Jod- oder Rhodan-Salz, und nur bei Anwendung verdünnter Lösungen schön gefärbte Niederschläge sich bilden, die aus Halogenbleipolysulfiden bestehen.

Als Ausgangsmaterialien dienten a) eine aus krystallisirtem, gewöhnlichem Chlorblei bereitete, kalt gesättigte, wässrige Lösung von ca. 1 : 100 Gehalt und b) eine Natriumthiosulfatlösung, die 4 g krystallisirtes Salz in 100 ccm enthielt.

Durch Vermischen von a) und b) im Verhältniss von 1 : 1.5 entsteht eine farblose Flüssigkeit, die man in den ca. $^1/_2$ cm weiten Zwischenraum zweier in einander gestellter Bechergläser bringt, deren inneres mit Eis gefüllt wird. Setzt man dieses System dem directen Sonnenlichte aus, so zeigt sich bald eine röthliche Trübung, die nach einigen Stunden als rother Ueberzug an der Innenwand des äusseren Glases haftet. Während der ganzen Expositionsdauer soll die Temperatur nicht wesentlich über 0° steigen, da sonst die Abscheidung dunkler wird und schliesslich in Schwefelblei übergeht. Dies findet auch statt, wenn man das Ganze nachträglich im Dunklen stehen

lässt. Durch Abfiltriren im directen Licht, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen mit absolutem Alkohol und Aether erhielten wir Präparate, die unter dem Mikroskop einheitlich roth und feinkrystallinisch erschienen.

Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0.1264 g Sbst.: 0.1404 g $PbSO_4$, 0.1659 g $BaSO_4$. — 0.0756 g Sbst.: 0.0832 g $PbSO_4$, 0.0171 g AgCl.

$Pb_4S_6Cl_2$.	Ber.	Pb 75.87,	S 17.63,	Cl 6.50.
	Gef.	» 75.85, 75.17,	» 18.02,	» 5.59.

Die Oxydation des Sulfides und die Trennung von Schwefelsäure und Salzsäure von Bleioxyd geschah nach der Angabe von Jannasch mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd; doch wurde das Blei nicht als Oxyd, sondern als Sulfat gewogen.

Nach dem Resultate der Analyse könnte man vermuthen, dass diese rothe Verbindung ein Anlagerungsproduct von Chlorschwefel an Bleisulfid sei entsprechend der Formel $4PbS.S_2Cl_2$; doch ist kaum anzunehmen, dass in wässriger Flüssigkeit Schwefel-Chlor-Bindungen zu Stande kommen. Auch bildet sich aus trocknem Chlorschwefel und Bleisulfid der Hauptsache nach nur Chlorblei und freier Schwefel, ohne dass ein roth gefärbtes Zwischenproduct wahrgenommen werden kann. In der Farbe erinnert unsere Substanz an die Chlorbleisulfide $PbS.PbCl_2$[1]) und $3PbS.2PbCl_2$, die aus salzsaurer Chlorbleilösung bei allmählichem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser als rothe Niederschläge ausfallen. Das in unserem Falle vorhandene Plus im Schwefelgehalte deutet auf das Vorhandensein von Polysulfidketten hin, und diese Vermuthung wird durch die Beobachtung bestätigt, dass auf allmählichen Zusatz einer sehr verdünnten Ammoniumpolysulfidlösung zu überschüssiger kalter Chlorbleilösung ein rother Niederschlag entsteht, der sich genau so verhält wie die aus Chlorbleithiosulfat im Sonnenlicht entstandene Abscheidung.

An Schönheit der Färbung und Beständigkeit wird das Product aus Chlorblei weit übertroffen von dem analog entstehenden Jodid.

Zur Darstellung sättigt man eine 10-procentige Natriumthiosulfatlösung mit Jodblei und setzt danach wässriges Jodjodkalium so lange zu, als das sich anfangs ausscheidende Jodblei beim Umrühren eben noch gelöst wird. Auch kann man von der gesättigten Chlorbleilösung (siehe eingangs) 100 ccm mit 400 ccm Natriumthiosulfatlösung (4-procentig) und 2.376 g Jod auf 3 g Jodkalium gelöst vermischen und diese Flüssigkeit dem directen Sonnenlichte aussetzen. Die sehr bald eintretende scharlachrothe Trübung setzt sich nach wenigen

[1]) V. Lescher, Journ. Am. chem. Soc. 23, 680; 17, 511.

Stunden als prächtig glänzender Beschlag oder als Pulver ab und ist im Vergleich mit dem vorhin beschriebenen chlorhaltigen Product viel beständiger, sodass die Kühlung mit Eis nicht während der ganzen Expositionsdauer unterhalten werden muss. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erhält man ein Pulver, das unter dem Mikroskop kupferroth glänzt und aus dendritisch gereihten Blättchen besteht, die vielfache Aehnlichkeit mit fein krystallinisch abgeschiedenem Kupfer zeigen. Beim trocknen Erhitzen entweichen Jodblei und Schwefel, während Bleisulfid zurückbleibt.

0.4860 g Sbst.: 0.4378 g $PbSO_4$, 0.4599 g $BaSO_4$. — 0.3284 g Sbst.: 0.1527 g AgJ. — 0.2540 g Sbst.: 0.1570 g Pb, 0.0635 g J.

$Pb_3S_4J_2$. Ber. Pb 61.91, S 12.76, J 25.30.
Gef. » 61.54, 61.80, » 13.00, » 25.12, 25.00.

Zur Blei- und Schwefel-Bestimmung wurde die Substanz mit reiner, rauchender Salpetersäure abgedampft und der Rückstand nach Jannasch in verdünnt salzsaurer Lösung zu überschüssigem ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd gegeben. Das ausgefällte Bleidioxyd wurde als Sulfat gewogen, die Schwefelsäure in dem ammoniakhaltigen Filtrat als Baryumsulfat bestimmt. Zur Ermittelung des Jodgehaltes wurde mit wasserstoffsuperoxydhaltiger, reiner Natronlauge oxydirt und aus dem Filtrate das Jod durch verdünnte Schwefelsäure und Nitrit in der Hitze übergetrieben.

Die Auffassung dieser rothen Substanz als ein Jodbleipolysulfid von der Strukturformel $J.Pb.S_2.Pb.S_2.Pb.J$ erhält ihre Bestätigung durch die Darstellung derselben Verbindung aus Jodblei und gelber Schwefelammoniumlösung. Diese wird in der Weise bereitet, dass man farbloses, ca. 15-procentiges, wässriges Schwefelammonium mit Schwefel sättigt, dann auf das 10-fache Volumen mit Wasser verdünnt und einige Stunden an der Luft stehen lässt. Setzt man von dieser Flüssigkeit tropfenweise zu einer bei 10° gesättigten, wässrigen Jodbleilösung unter fortwährendem Umrühren so lange, bis sich die Mischung röthlich trübt, und schüttelt darauf noch einige Minuten lang, dann scheiden sich rothe Flocken aus, die nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether unter dem Mikroskop als kupferroth glänzende, dendritisch vereinte Krystallblättchen erscheinen. Aus dem im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Präparat lieferten:

0.4508 g Sbst.: 0.4056 g $PbSO_4$, 0.4311 g $BaSO_4$. — 0.6860 g Sbst.: 0.3180 g AgJ.

$Pb_3S_4J_2$. Ber. Pb 61.91, S 12.76, J 25.30
Gef. » 61.44, » 13.17, » 25.04.

Nach dieser Analyse und nach dem äusseren Verhalten darf man das Präparat mit der am Licht entstandenen rothen Ausscheidung für

identisch erklären und daraus für diese die vorhin gewählte Formel eines Jodbleipolysulfides, $J.Pb.S_2.Pb.S_2.Pb.J$, ableiten.

Beim trocknen Erhitzen auf 100° färbt sich diese Verbindung ohne Gewichtsverlust schwarz und zeigt dann unter dem Mikroskop glänzend schwarze, rechteckig prismatische Krystalle. Bei höherer Temperatur sublimirt Jodblei gemischt mit etwas Schwefel, und es hinterbleibt eine graphitartig glänzende, feinschuppige Masse.

Um zu erfahren, welche Lichtarten die Bildung des rothen Jodbleipolysulfides und des analogen Chlorides am schnellsten herbeiführen, bedeckten wir die Gefässe der Reihe nach mit rothen, gelben, grünen und blauen Gläsern und fanden, dass in dieser Reihenfolge die Wirksamkeit der Sonnenstrahlen steigt, dass also Licht von kurzer Wellenlänge besonders günstig wirkt.

Ueber den Mechanismus des Vorganges lässt sich vermuthen, dass unter dem Einfluss der Lichtschwingungen primär theilweise freie Schwefelreste aus den Thiosulfat- oder Tetrathionat-Molekülen abgespalten werden, die sich secundär zu Polysulfidgruppen zusammenschliessen. Damit steht die Thatsache im Einklang, dass ein Zusatz von einigen Milligrammen Kaliumchlorat oder noch besser von Eisenchlorid die Reaction sichtlich beschleunigt.

Schliesslich sei noch hervorgehoben, dass in den hier beschriebenen Fällen entgegen der Mehrzahl sonstiger Erfahrungen die Belichtung anders wirkt als eine Temperatursteigerung; denn im Besonderen die Chlorbleithiosulfatmischung liefert nur in der Kälte bei intensiver Bestrahlung das rothe Chlorbleipolysulfid, während in der Hitze schwarzes Schwefelblei ausfällt.

---

43. C. Harries und Wilhelm Haarmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säureester.

(Vorgetr. von C. Harries in d. Sitzung am 11. Jan. 1901; eingeg. am 13. Jan. 1904.)

Vor ca. 3 Jahren[1]) haben wir der Gesellschaft über Versuche berichtet, die darauf hinzielten, die Resultate, welche sich bei dem Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone ergeben hatten, zu verallgemeinern, also festzustellen, ob auch andere Systeme von Doppelbindungen als diejenigen der Ketone zur Addition von Hydroxylamin befähigt seien. Wir haben einige Beispiele aus

[1]) Vergl. Diss. von W. Haarmann, Berlin 16. März 1901.

der Fettreihe gewählt, für die Klasse der Aldehyde das Acroleïn und den Crotonaldehyd, für diejenigen der Säuren den Acrylsäureester. Da lange bekannt ist, dass ungesättigte Säuren Ammoniak anzulagern vermögen, so war es nicht besonders auffallend, dass der Acrylester Hydroxylamin addirt. Diese Untersuchungen sind bisher nicht publicirt worden, weil sie noch nicht abgeschlossen erschienen. Nach der Veröffentlichung des Hrn. Posner[1]) sehen wir uns indessen doch genöthigt, die Ergebnisse unserer Untersuchungen über ungesättigte Säureester mitzutheilen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Acrylsäuremethylester.

Es zeigte sich, dass bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Acrylsäuremethylester zwei Producte gebildet werden, und zwar kann aus ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung geschlossen werden, dass sie Anlagerungsproducte darstellen. Der eine Körper ist ölig und sehr zersetzlich. Seine Zusammensetzung wurde zu $HO.N(C_4H_8O_2)_2$ ermittelt; es muss also ein Molekül Hydroxylamin mit 2 Molekülen Acrylsäureester reagirt haben. In Anlehnung an die Erfahrung bei den ungesättigten Ketonen nehmen wir an, dass sich das Hydroxylamin in β-Stellung zum Carboxymethyl addirt hat:

$$HO.NH_2 + \begin{matrix} CH_2:CH.COOCH_3 \\ CH_2:CH.COOCH_3 \end{matrix} \rightarrow HO.N < \begin{matrix} CH_2.CH_2.COOCH_3 \\ CH_2.CH_2.COOCH_3 \end{matrix};$$

es könnte natürlich auch folgendes Product entstanden sein[2]):

$$HO.N < \begin{matrix} CH_3.CH.COOCH_3 \\ CH_3.CH.COOCH_3 \end{matrix}.$$

Nun lässt sich dieser Körper durch gelbes Quecksilberoxyd oxydiren, wobei Acrylsäureester abgespalten wird. Kocht man dann das Oxydationsproduct mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Hydroxylamin gebildet, und der stechende Geruch eines Aldehyds, den wir für den des Acetaldehyds ansprechen, tritt auf. Wir erklären die Reaction folgendermaassen:

Durch die Oxydation entsteht zuerst das Oxim des Halbaldehyds der Malonsäure, bezw. seines Esters:

$$HO.N < \begin{matrix} CH_2.CH_2.COOCH_3 \\ CH_2.CH_2.COOCH_3 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} HO.N:CH\ .CH_2.COOCH_3 \\ CH_2:CH\ .COOCH_3 \end{matrix}.$$

Nach der Untersuchung von Wohl[3]) zersetzt sich der Halbaldehyd der Malonsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Acetaldehyd:

$$HO.N:CH.CH_2.COOCH_3 \rightarrow HO.NH_2 + OCH.CH_3 + CO_2 + HO.CH_3.$$

---

[1]) Diese Berichte 36, 4305 [1903]. [2]) Vergl. Posner, loc. cit.

[3]) Diese Berichte 33, 2760 [1900].

Hätte sich das Hydroxylamin an die α-Stellung zum Carboxymethyl angelagert, so müsste bei der Oxydation Brenztraubensäure entstehen. Einen strengeren Beweis haben wir seiner Zeit mit Rücksicht auf die Publicationen von Wohl zu führen unterlassen.

Das zweite Product, welches bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Acrylester entsteht, bildet sich folgendermaassen:

$$2(CH_2:CH.COOCH_3) + 2\,NH_2.OH - HO.CH_3.$$

Es gelang uns, nachzuweisen, dass es ein Hydroxamsäureabkömmling des Hydroxylaminodiacrylsäureesters ist, indem es sich unter geeigneten Bedingungen in diesen unter Abspaltung von 1 Mol. Hydroxylamin überführen lässt:

$$HO.N{<}{CH_2.CH_2.CO.NH.OH \atop CH_2.CH_2.COOCH_3} \longrightarrow HO.N{<}{CH_2.CH_2.COOCH_3 \atop CH_2.CH_2.COOCH_3}$$

$$\text{oder } HO.N{<}{CH_3.CH.CO.NH.OH \atop CH_3.CH.COOCH_3} \longrightarrow HO.N{<}{CH_3.CH.COOCH_3 \atop CH_3.CH.COOCH_3}.$$

Hydroxamsäure des Hydroxylaminodiacrylsäureesters.

Der Acrylsäuremethylester wurde nach dem Verfahren von A. Papendieck[1]) aus Allylalkohol durch Bromanlagerung, Oxydation zur Säure, Esterificiren und Bromabspaltung durch Reduction dargestellt.

Auf 1 Mol. Acrylester liessen wir in methylalkoholischer Lösung 1 Mol. freies Hydroxylamin einwirken.

80.8 g salzsaures Hydroxylamin wurden in Methylalkohol gelöst, ebenso 26.7 g metallisches Natrium in einer anderen Portion Methylalkohol. Dann wurde unter Umschütteln die heisse Hydroxylaminlösung langsam zu der heissen Natriumlösung gegeben und nach dem Abkühlen mit Eis das entstandene Chlornatrium abgesaugt. Unter guter Kühlung wurden dann 100 g Ester zu der Hydroxylaminlösung gegeben. Es ist namentlich sehr auf gute Kühlung zu achten, da sich sonst die Lösung stark erwärmen und den Ester theilweise verseifen würde.

Nach 24 stündigem Stehen unter Luftabschluss wird die methylalkoholische Lösung im luftverdünnten Raume unter Hindurchleiten eines Wasserstoffstromes bei 40—50° bis ca. 100 ccm eingedampft, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abfiltrirt, und weitere 24 Stunden sich selbst überlassen. Es schieden sich aus dieser Lösung 54 g Krystalle ab, die abgesaugt und durch 5—6-faches Umkrystallisiren aus sehr wenig kochendem Methylalkohol gereinigt wurden. Die Ausbeute an reinem Körper betrug nur 17 g, da beim Umkrystallisiren durch Zersetzung viel verloren geht.

---

[1]) Diss. München 1892, S. 37—39.

Der Körper erwies sich durch die Analyse, sowie durch seine Reactionen und seine Zersetzung mit Säuren als Hydroxylaminodiacrylestermonohydroxamsäure,

$$HO.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO.NH.OH\\CH_2.CH_2.COOCH_3\end{matrix}.$$

Diese Verbindung krystallisirt in sternförmig gruppirten, perlmutterglänzenden Nadeln vom Schmp. 124°.

Doch drücken schon geringe Verunreinigungen den Schmelzpunkt ganz erheblich herab. Ein frisch dargestelltes Product zeigte nach 24-stündigem Stehen nur noch den Schmp. 120.5°.

Beim Aufbewahren tritt schon nach kurzer Zeit Gelbfärbung und schliesslich Zerfliessen ein.

Die Säure ist leicht löslich in Alkalien, Wasser und Methylalkohol, schwer löslich in Aethylalkohol, unlöslich in Aether und Kohlenwasserstoffen.

Ihre wässrige Lösung färbt sich beim Zufügen von Eisenchlorid dunkelroth. Beim Versetzen ihrer wässrigen Lösung mit ammoniakalischer Kupferacetatlösung entsteht ein dunkelgrünes Kupfersalz, das sich jedoch nicht rein isoliren lässt. Fehling'sche Lösung wird in der Kälte nach einiger Zeit, in der Wärme schnell reducirt.

0.1659 g Sbst.: 0.246 g CO_2, 0.1169 g H_2O. — 0.119 g Sbst.: 14.1 ccm N (23°, 745.5 mm). — 0.1939 g Sbst.: 0.2913 g CO_2, 0.1281 g H_2O. — 0.1145 g Sbst.: 13.4 ccm N (25°, 755 mm).

$C_7H_{14}N_2O_5$.	Ber.	C 40.78,	H 6.80,	N 13.59.
	Gef.	» 40.45, 40.98,	» 7.83, 7.34,	» 13.26, 12.96.

Hydroxylamino-diacrylsäuredimethylester,

$$HO.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COOCH_3\\CH_2.CH_2.COOCH_3\end{matrix}.$$

Sowohl aus der von der Hydroxamsäure abfiltrirten als auch aus den beim Umkrystallisiren derselben erhaltenen Mutterlaugen wurde durch Versetzen mit methylalkoholischer, wasserfreier Oxalsäure nach 24-stündigem Stehen ein weisses Salz erhalten, dessen Ausbeute durch Fällen mit absolutem Aether noch bedeutend vermehrt wird, und das aus einem Gemisch von Hydroxylaminoxalat und oxalsaurem Hydroxylaminodiacrylester besteht. Beim Behandeln einer Lösung der Hydroxamsäure in Methylalkohol mit Acetylchlorid, oder beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine solche Lösung erhält man das salzsaure Salz des Hydroxylaminodiacrylesters neben salzsaurem Hydroxylamin.

Man reinigt die so erhaltenen Salzgemische, indem man sie in Wasser löst, mit Kaliumcarbonatlösung neutralisirt und mit festem Kaliumcarbonat

aussalzt. Nachdem man diese Operationen ausgeführt hat, schwimmt der Hydroxylaminodiacrylester als gelblich gefärbtes Oel auf der alkalischen Lösung.

Diese Lösung wird ausgeäthert, wobei der Ester in den Aether geht, während das Hydroxylamin in der wässrigen Lösung bleibt. Die ätherische Lösung wird mehrfach durch ein trocknes Faltenfilter gegossen und mit einer Lösung von wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether versetzt. Beim Reiben mit einem Glasstabe scheidet sich dann plötzlich das Oxalat ab, indem es die ganze Masse des Aethers mit seinen verfilzten, silberglänzenden Nadeln durchsetzt. Es wird abgesaugt und mit absolutem Aether nachgewaschen, um überschüssige Oxalsäure zu entfernen.

Die Ausbeute war folgende:

1. Aus der ursprünglichen Mutterlauge . . . . 14 g
2. Aus den vom Umkrystallisiren der Hydroxamsäure herstammenden Mutterlaugen . . . . 13 ».

Der freie Hydroxylaminodiacrylester, den man durch Eindampfen seiner ätherischen Lösung im Vacuum erhält, bildet ein gelblich gefärbtes, dickes Oel, das sich beim Destilliren im Vacuum unter Explosion zersetzt.. Er reducirt Fehling'sche Lösung leicht in der Kälte und wird durch Eisenchloridlösung kaum nennenswerth gefärbt.

Beim Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Körpers scheidet sich das salzsaure Salz als Oel aus, das nicht zum Erstarren zu bringen war. Ein Pikrat konnte nicht isolirt werden. Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Alkali nach Schotten-Baumann scheinen sich Benzoësäureester, Hydroxylamin und acrylsaures Natrium zu bilden. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid zersetzte sich der Körper vollständig.

Oxalsaures Salz, $(COOH)_x.HO.N<{CH_2.CH_2.COOCH_3 \atop CH_2.CH_2.COOCH_3}$.

Das oxalsaure Salz, dessen Darstellung oben beschrieben ist, besitzt den Schmp. 131—132° (Sint. 125°).

Ein Umkrystallisiren desselben ist nicht möglich, da sich hierbei oxalsaures Hydroxylamin abspaltet.

Die Analysen stimmen auf den Körper

$$COOH.COOH, HO.N<{CH_2.CH_2.COOCH_3 \atop CH_2.CH_2.COOCH_3} + H_2O$$

0.2332 g Sbst.: 0.3286 g CO_2, 0.1286 g H_2O. — 0.1545 g Sbst.: 6.1 ccm N (22°, 753 mm). — 0.1787 g Sbst.: 0.253 g CO_2, 0.0999 g H_2O. — 0.1786 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 750 mm).

$R.{COOH \atop COOH} + H_2O$. Ber. C 38.34, H 6.07, N 4.47.

Gef. » 38.44, 38.62, » 6.13, 6.21, » 4.48, 4.76.

Salzsaures Salz, $HCl, HO.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COOCH_3\\CH_2.CH_2.COOCH_3\end{matrix}$.

Versetzt man den durch Kaliumcarbonat aus dem Oxalat freigemachten, ausgeätherten und mehrmals durch ein trocknes Faltenfilter gegossenen Hydroxylaminodiacrylester vorsichtig in der Kälte mit Acetylchlorid, welches man ebenfalls mit absolutem Aether verdünnt hat, so fällt das salzsaure Salz als weisser Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol und Aether vierseitige, durchsichtige Blättchen vom Schmp. 92° (Sint. 82°) bildet, die sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind.

Dasselbe Salz wird auch beim Versetzen der ätherischen Lösung des Esters mit Benzoylchlorid erhalten. Beim Eindampfen der vom salzsauren Salze abfiltrirten Lösungen bleiben Oele zurück, die sehr wahrscheinlich den Acetyl- resp. den Benzoyl-Körper darstellen. Beim Destilliren im Vacuum zersetzen sie sich jedoch vollständig. Auch wurden sie nach längerem Stehen im Vacuumexsiccator nicht fest, sodass der Versuch, sie rein zu erhalten, aufgegeben wurde.

0.1805 g Sbst.: 0.2653 g CO_2, 0.1143 g H_2O. — 0.2708 g Sbst.: 13.6 ccm N (26°, 763 mm). — 0.1965 g Sbst.: 0 1175 g AgCl.

$C_8H_{16}NO_5Cl$. Ber. C 39.75, H 6.625, N 5.797, Cl 14.7.
Gef. » 40.09, » 7.04, » 5.60, » 14.79.

Um eventuell die Dihydroxamsäure

$$HO.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO.NH.OH\\CH_2.CH_2.CO.NH.OH\end{matrix}$$

zu erhalten, wurden folgende Versuche, die jedoch ergebnisslos verliefen, angestellt.

Behandlung des Hydroxylaminodiacrylesters mit Hydroxylamin.

1.24 g salzsaures Hydroxylamin wurden in methylalkoholischer Lösung mit einer Auflösung von 0.41 g metallischem Natrium in Methylalkohol zersetzt, das entstandene Chlornatrium abgesaugt und zu der Lösung 3.65 g Hydroxylaminodiacrylester gegeben. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit im Vacuum eingeengt. Aus ihr schieden sich Krystalle aus vom Schmp. 105—107° nach einmaligem Umkrystallisiren, Schmp. 116° nach zweimaligem Umkrystallisiren. Die Ausbeute war sehr gering.

Behandlung der Hydroxamsäure mit Hydroxylamin.

1.7 g salzsaures Hydroxylamin wurden auf die bekannte Weise mit 0.56 g Natrium in methylalkoholischer Lösung in Freiheit gesetzt und die vom Chlornatrium abgesaugte Flüssigkeit mit einer methylalkoholischen Lösung von 5 g Hydroxamsäure versetzt.

Nach längerem Stehenlassen und darauffolgendem Einengen im Vacuum schied sich ein Körper aus, der den Schmp. 105° nach einmaligem Umkrystallisiren besass:

Eine Vergleichung mit dem oben erhaltenen Producte ergab:

1. Körper aus Hydroxamsäure und Hydroxylamin	Schmp.	105°,
2. Körper aus dem Ester und Hydroxylamin	»	116°,
3. Ein Gemisch beider schmolz bei	»	109°.

Aus der Thatsache, dass bei einem Gemisch beider keine starke Schmelzpunktsdepression eintrat, war zu schliessen, dass sich in beiden Fällen das gleiche Product gebildet hatte.

Da der Schmelpunkt beim Umkrystallisiren stieg, und das Product ganz das Verhalten der Hydroxamsäure zeigte, so ist anzunehmen, dass in beiden Fällen die Monohydroxamsäure das Endproduct war.

Leider konnte der Schmelzpunkt aus Materialmangel und weil beim Umkrystallisiren immer sehr viel zersetzt wird, nicht durch weiteres Umkrystallisiren bis 124° hinaufgetrieben werden.

Behandlung von Acrylsäureester mit einem Ueberschusse von Hydroxylamin.

40.41 g (= 5 Mol.-Gew.) salzsaures Hydroxylamin wurden mit 13.37 g Natrium in methylalkoholischer Lösung in Freiheit gesetzt und nach dem Absaugen des Chlornatriums mit 10 g (= 1 Mol.-Gew.) Acrylester versetzt. Die Lösung wurde nach einiger Zeit im Vacuum eingeengt. Nach 24-stündigem Stehen schieden sich Krystalle ab, die nach 7—8-fachem Umkrystallisiren sich durch ihren Schmelzpunkt als die Monohydroxamsäure erwiesen. Die Ausbeute war sehr gering. Aus dem Filtrat wurde mit methylalkoholischer Oxalsäure und Aether ein weisser Körper gefällt, der nach seiner Reinigung als das Oxalat des Hydroxylaminodiacrylesters festgestellt wurde.

Wir beabsichtigen, nachdem Hr. Posner die Reaction der ungesättigten Säuren mit Hydroxylamin zu studiren begonnen hat, dieses Gebiet nicht weiter zu bearbeiten. Ueber die Reaction des Acroleïns und des Crotonaldehyds mit Hydroxylamin werden wir indessen später berichten.

Zur Kenntnis der Santonsäure.

(Bearbeitet von C. Harries in Gemeinschaft mit A. Stähler[1]).

Im Vorstehenden wurde nachgewiesen, dass ungesättigte Säureester mit Hydroxylamin Additionsproducte zu bilden befähigt sind. Nun hat Wedekind[2]) gezeigt, dass ein Aufspaltungsproduct des Santonins, die Santonsäure bezw. deren Methylester, ausser einem schon länger bekannten Oxim ein Hydroxylaminderivat liefert, welches 1 Mol. Wasser mehr als das normale Oxim enthält. Da die Santonsäure eine ungesättigte Ketosäure ist, so hätte man annehmen können, dass sich die eine doppelte Bindung in α,β-Stellung zur Ketogruppe befände

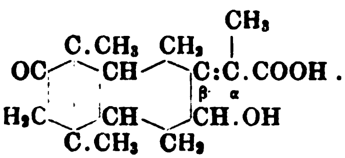
[1]) vergl. Diss. von A. Stähler; Berlin, 30. Juli 1902.

[2]) Diese Berichte 32, 1413 [1899].

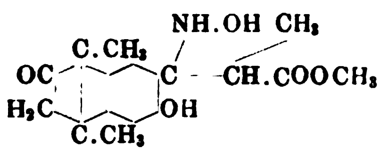
und dass das Wedekind'sche Hydroxylamiuderivat durch Anlagerung an diese Doppelbindung entstanden sei. Dem gegenüber wurde nun aber festgestellt, dass der Santonsäuremethylester bei der Reduction sich wie ein gesättigtes Keton verhält: die Doppelbindungen bleiben ganz unverändert und nur die Ketogruppe wird zum secundären Alkohol, dem Santolsäuremethylester, reducirt:

$$C_{15}H_{19}O_4.CH_3 \quad \succ \quad C_{15}H_{21}O_4.CH_3.$$

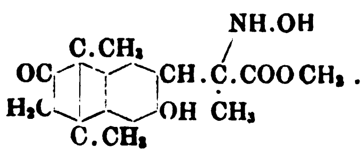
In der Santolsäure lassen sich durch Essigsäureanhydrid zwei Hydroxyle nachweisen, es entsteht der Diacetylsantolsäuremethylester. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Santonsäure kein α,β-ungesättigtes Keton ist; deshalb ist es wahrscheinlich, dass die Anlagerung von Hydroxylamin an anderer Stelle erfolgt, denn um ein Anlagerungsproduct handelt es sich augenscheinlich, da festgestellt werden konnte, dass es mit Oxydationsmitteln eine Blaufärbung giebt. Es erscheint nun nach den Erfahrungen, die bei dem Studium der Reaction zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Säureestern von Harries und Haarmann [1]), sowie Posner [2]) gemacht wurden, recht wahrscheinlich, dass in der Santonsäure eine α,β-ungesättigte Säure vorliegt, die nach der von Francesconi in ausgezeichneter Weise begründeten Formulirung [3]) etwa folgende Constitution besitzen würde:



Francesconi hat die Doppelbindung zwischen dem β-Kohlenstoffatom und dem Hydroxyl angenommen. Das Wedekind'sche Oxim wäre dann entweder



oder



[1]) loc. cit. [2]) loc. cit.

[3]) Diese Berichte 25, Ref. 464 [1892]; 27, Ref. 125 [1894]; 29, Ref. 1119 [1896].

In beiden Fällen wäre die Bildung eines tertiären Nitrosokörpers bei der Oxydation vorauszusehen. Auch ein nach dem von Francesconi für die Bereitung des Dioxims[1]) der Santonsäure angegebenen Verfahren gewonnener Körper giebt bei der Oxydation eine intensive Blaufärbung, vielleicht liegt in demselben eine Oximoxaminoverbindung vor.

Santonsaures Methyl, $C_{15}H_{19}O_4.CH_3$.

Nachdem sowohl die Methode Cannizzaro's (Erhitzen mit Jodmethyl und Kalilauge im Einschmelzrohr auf 85°), als auch die Wedekind'sche (Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung) versucht war, ergab sich folgendes Verfahren als das rationellste:

50 g Santonsäure wurden mit 250 ccm Methylalkohol und 5 g concentrirter Schwefelsäure vier Stunden gekocht. Dann wurden 150 ccm Methylalkohol im Luftstrom abdestillirt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist wurden 75 pCt. reinen Methylesters vom Schmp. 85° erhalten.

Reduction des Santonsäuremethylesters.

1. Santolsäuremethylester, $C_{15}H_{21}O_4.CH_3$.

Analog dem für den Santonsäuremethylester angegebenen Verfahren wurde dieser Ester durch Kochen von Santolsäure mit stark verdünnter methylalkoholischer Schwefelsäure erhalten. Besser verlief die directe Reduction des Santonsäuremethylesters. 10 g desselben wurden mit 250 g Natriumamalgam ($2^1/_2$-procentig) in kaltem Holzgeist reducirt und dann wie die Santolsäure (siehe oben) weiter verarbeitet. Es wurden 8.5 g Santolsäuremethylester erhalten, der aus Holzgeist in langen, weissen Nadeln krystallisirte und bei 111—114° schmolz.

0.1748 g Sbst.: 0.4372 g CO_2, 0.1368 g H_2O. — 0.2126 g Sbst.: 0.5337 g CO_2, 0.1682 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O_4$. Ber. C 68.57, H 8.64.
Gef. » 68.21, 68,47. » 8.75, 8.85.

Durch Verseifung mit alkoholischem Kali wurde Santolsäure zurückerhalten. Mit Hydroxylamin trat keine Reaction ein.

2. Acetylderivat des Santolesters: Diacetylsantolsäuremethylester, $C_{14}H_{19}{<}^{(O_2CCH_3)_2}_{CO_2CH_3}$.

2 g santolsaures Methyl wurden mit überschüssigem Acetyloxyd und einer Spur Chlorzink drei Stunden lang auf dem Siedepunkt ge-

[1]) Gazz. chim. 29 II, 227 [1899]; Chem. Centralblatt 1899 I. 996.

halten. Darauf wurde das Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade vertrieben und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Acetylverbindung krystallisirte in weissen Blättchen vom Schmp. 151°.

0.2062 g Sbst.: 0.4960 g CO_2, 0.1439 g H_2O.

$C_{20}H_{28}O_6$. Ber. C 65.90, H 7.75.
Gef. » 65.60, » 7.84.

---

44. W. Meyerhoffer: Ueber Darstellung von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung.

(Eingegangen am 13. Januar 1904.)

Gelegentlich einer Mittheilung über die Darstellung von Baryumnitrit durch Umsetzung von $BaCl_2$ und $NaNO_2$ auf nassem Wege haben O. N. Witt und Ludwig[1]) versucht, die auffälligen Unterschiede zwischen diesem Vorgang und dem bekannten Conversionsprocess — Darstellung von KNO_3 aus $NaNO_3$ und KCl — mit Hülfe der elektrolystichen Dissociationstheorie zu erklären. In ihrem heutigen Zustand scheint jedoch diese Theorie noch nicht geeignet, eine auch nur qualitative Erklärung für diese Erscheinungen zu liefern. Ein besseres Verständniss für die von diesen Autoren beobachteten Thatsachen gewinnt man jedoch, wenn man sich einige Sätze vergegenwärtigt, die theils von van 't Hoff, theils vom Verfasser herrühren.

1. Stabilität reciproker Salzpaare. Zwei Salzpaare, die sich gegenseitig umsetzen können, wie $KCl + NaNO_3$ und $NaCl + KNO_3$, bezeichnet man als reciproke. van 't Hoff[2]) hat es nun zuerst ausgesprochen, dass bei ein und derselben Temperatur nicht beide Salzpaare im festen Zustande neben einander auftreten können, sondern dass nur ein Paar stabil ist, und dass das andere sich in das stabile umsetzen muss. Von den obigen Salzpaaren ist, wie die Erfahrung lehrt, $NaCl + KNO_3$ bei den gewöhnlichen Temperaturen und wohl bis 100° das stabile. Demgemäss werden KCl und $NaNO_3$, mit einander zusammengebracht, auch auf einander einwirken und das andere

---

[1]) Diese Berichte 36, 4384 [1903]; vergl. auch Matuschek, Chem. Industrie 25, 202 [1902].

[2]) Études de dynamique chimique, 1884 pag. 145. Deutsche Ausgabe von E. Cohen, pag. 177.

Paar bilden. Im trocknen Zustande dauert die Umwandlung sehr lange. Sie wird beschleunigt, wenn man ein wenig Wasser zusetzt, so wenig, dass es die beiden Salze KCl und $NaNO_3$ nicht ganz zu lösen vermag. Dann werden sich Antheile dieser beiden Salze lösen, und aus der Lösung wird das stabile Salzpaar $NaCl + KNO_3$ herausfallen. Dies wird successive weitergehen, bis endlich nur noch $NaCl + KNO_3$ nebst ihrer gesättigten Lösung vorhanden ist. wobei noch zu bemerken ist, dass mechanisches Schütteln oder Rühren den ganzen Vorgang begünstigt, indem es sonst eintreten kann, dass das ausfallende NaCl und KNO_3 die beiden ursprünglichen Salze umkrustet und so dieselben mechanisch verhindert, in Lösung zu gehen.

2. Gründe, weshalb der van 't Hoff'sche Satz fast unbekannt geblieben ist. Die altbekannten und den Chemikern in Fleisch und Blut übergegangene Lehre Berthollet's von den chemischen Gleichgewichten und in weiterer Folge das Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage waren es hauptsächlich, die sich einer Verbreitung des Satzes von der Stabilität nur des einen Salzpaares in den Weg stellten. Nach Berthollet sollen in einer Lösung von $NaCl + KNO_3$ nicht nur diese beiden Salze, sondern auch die beiden anderen vorhanden sein, und diese Anschauung war, wie gesagt, zu einem der populärsten Sätze der theoretischen Chemie geworden. Dieses Theorem ist gewiss richtig, es gilt aber nur für Lösungen, während seine Uebertragung auf feste Salze unzulässig ist. Im festen Zustande bildet sich eben zwischen den 4 Salzen kein Gleichgewicht heraus, vielmehr müssen zwei Salze verschwinden resp. das stabile Salzpaar bilden. Es ist eine merkwürdige Erscheinung, dass die Chemie sich weit früher mit der Frage beschäftigte, was in der Lösung vorgeht, statt die näher liegende Frage anzufassen, was neben der Lösung — also mit den Bodenkörpern — geschieht. Und doch bilden die Zustände innerhalb der Lösung nur Gegenstand einer Hypothese, während die Veränderung der Bodenkörper Sache der unmittelbaren und unzweideutigen Beobachtung ist. Vielleicht war es gerade das Hypothetische, das die Forscher reizte, während die einfachen chemischen Vorgänge zwischen den festen Salzen kein Interesse boten.

3. Bodenkörperlösung. Im vorliegenden Falle sahen wir, dass sich die beiden Salze $NaCl + KNO_3$ ganz anders verhalten, wenn sie sich in der Lösung und wenn sie sich neben der Lösung befinden. Man erleichtert daher das Verständniss, wenn man den Ausdruck Bodenkörperlösung von $NaCl + KNO_3$ einführt, worunter also eine Lösung verstanden wird, die mit festem, überschüssigem $NaCl + KNO_3$ in Berührung ist. Wir werden mithin sagen können, dass eine Bodenkörperlösung von $KCl + NaNO_3$ ein labiles

Gleichgewicht darstellt und mit der Zeit in die stabile Bodenkörperlösung von $NaCl + KNO_3$ übergeht[1]).

4. **Ausscheidung eines dritten Salzes aus der Bodenkörperlösung des stabilen Salzpaares.** Die hier zu besprechende Erscheinung vervollständigt in wesentlicher Weise die Lehre von der doppelten Umsetzung. Gewisse stabile Salzpaare verhalten sich, mit ein wenig Wasser zusammengebracht, anders als unser bisher besprochenes Paar $NaCl + KNO_3$. Sie scheiden nämlich hierbei noch ein drittes Salz aus, sodass nunmehr eine Bodenkörper lösung von 3 Salzen vorliegt. So verhält sich z. B. das $NaNO_3 + NH_4Cl$, das bei Zimmertemperatur, mit Wasser in Berührung gebracht, NaCl abscheidet[2]). Diese Erscheinung muss nicht bei allen Temperaturen stattfinden, im erwähnten Falle tritt sie erst oberhalb von etwa 5° auf. Unterhalb 5° gehen $NaNO_3$ und NH_4Cl ohne weiteres in Lösung. Aus gewissen, hier nicht näher zu besprechenden Ursachen wird jenes Temperaturintervall, in welchem die Ausscheidung des dritten Salzes vor sich geht, das **Umwandlungsintervall** des betr. Salzpaares genannt.

5. **Die Zusammensetzung der Bodenkörperlösung innerhalb des Umwandlungsintervalls.** Falls sich aus einer Bodenkörperlösung von z. B. $NaNO_3 + NH_4Cl$ noch NaCl abscheidet, so ist es klar, dass eine dem abgeschiedenen NaCl äquivalente Menge von $NH_4.NO_3$, **also dem vierten Salze, in der Lösung zurückbleiben muss.** Die Zusammensetzung der Lösung in Berührung mit $NaNO_3 + NH_4Cl + NaCl$ würde etwa sein: In 100 H_2O a $NaNO_3$, b NH_4Cl, c $NH_4.NO_3$.

Es sei eigens darauf aufmerksam gemacht, dass es nicht möglich ist, die Zusammensetzung der Lösung in denjenigen Salzen zu geben, die als Bodenkörper auftreten. Vielmehr enthält die Lösung einen Ueberschuss an dem Salze, das nicht am Boden liegt, in unserem Fall NH_4NO_3. Eben damit die Lösung jenen Ueberschuss am vierten Salz (NH_4NO_3) bekommt, ist es nöthig, dass das dritte Salz (NaCl) ausfällt. Würde man von vorn herein die beiden Salze $NaNO_3 + NH_4Cl$ nicht mit reinem Wasser, sondern mit NH_4NO_3-haltigem Wasser in Berührung bringen, so würde sich entsprechend weniger NaCl abgesondert haben. Hätten wir gar auf 100 H_2O c NH_4NO_3

---

[1]) Der Zustand der Salze **innerhalb** der Lösung kommt also hierbei garnicht in Betracht. Diese an sich so interessanten Fragen gehören in ein ganz anderes Gebiet.

[2]) **Meyerhoffer**, Wiener Akad. Ber. 104, IIb, 840 [1895]. Vergl. auch desselben Phasenregel, Leipzig und Wien 1893, pag. 63. Siehe ferner **Löwenherz**, Ztschr. physik. Chem. 18, 459 [1895].

zugesetzt, so würde sich garkein NaCl ausscheiden, da die Lösung bereits genügend reich an $NH_4.NO_3$ ist.

6. **Anwendung vorstehender Ergebnisse auf die Versuche von Witt und Ludwig.** Aus den Angaben und Beobachtungen, die diese Autoren gemacht haben, glaube ich, mit einem grossen Grade von Wahrscheinlichkeit Folgendes schliessen zu dürfen:

I. Das Salzpaar $Ba(NO_2)_2 + NaCl$ ist das stabile.

II. Es befindet sich bei den untersuchten Temperaturen innerhalb seines Umwandlungsintervalls und scheidet bei Berührung mit Wasser $BaCl_2$ als drittes Salz ab. Ein äquivalenter Ueberschuss von $NaNO_2$ bleibt in Lösung.

Mit Hülfe dieser beiden Sätze lassen sich alle von den Autoren beobachteten Erscheinungen ungezwungen erklären.

a) Es besteht allerdings ein Unterschied zwischen dem Conversionsprocess und dem der $Ba(NO_2)_2$-Bildung. Derselbe liegt jedoch lediglich darin, dass das erstere Salzpaar ($NaCl + KNO_3$) ausserhalb, das zweite ($NaCl + Ba(NO_2)_2$) innerhalb des Umwandlungsintervalls liegt[1]).

b) Beim Zusammenbringen von $2 NaNO_2 + BaCl_2$ mit wenig Wasser bleibt, wie Witt und Ludwig fanden, neben NaCl auch $BaCl_2$ ungelöst zurück. Man kann sich den Vorgang wie folgt zerlegt denken. Erst bildet sich die Bodenkörperlösung des stabilen Systems $Ba(NO_2)_2 + 2 NaCl$. Hierauf fällt $BaCl_2$ aus. Der Grund, weshalb die Autoren kein $Ba(NO_2)_2$ als Bodenkörper vorfanden, sondern nur $NaCl + BaCl_2$, liegt ganz einfach an der angewandten Wassermenge. Dieselbe hatte alles $Ba(NO_2)_2$ gelöst. Das hindert aber nicht, dass neben dem ungelöst gebliebenen NaCl noch $BaCl_2$ ausfällt. Dies ist das durchsichtigere, theoretische Schema. In Wirklichkeit kommt es nicht zur völligen Umsetzung von $BaCl_2 + 2 NaNO_2$, sondern es bleibt sogleich ein Theil von $BaCl_2$ am Boden zurück.

c) Zur praktischen Gewinnung des $Ba(NO_2)_2$ lassen Witt und Ludwig 1 Mol. $BaCl_2$ auf etwa 4 Mol. $Na(NO_2)_2$ einwirken. Was wird dadurch erreicht? Scheidet sich aus der Bodenkörperlösung von $Ba(NO_2)_2 + NaCl$, wie wir es annehmen, $BaCl_2$ aus, so muss sich die Lösung an $NaNO_2$ anreichern. Um zu verhindern, dass sich $BaCl_2$ ausscheidet, muss man von vornherein $NaNO_2$ hinzusetzen, gerade so wie man beim Salzpaar $NaNO_3 + NH_4Cl$ zur Verhinderung der NaCl-Ausscheidung $NH_4.NO_3$ zusetzen muss (vide sub 5). Eben das aber ist in diesem Falle geschehen; denn die

[1]) Bei $NaCl + KNO_3$ fehlen übrigens genaue Angaben.

Mischung $BaCl_2 + 4 NaNO_2$ kann auch geschrieben werden $Ba(NO_2)_2 + 2 NaCl + 2 NaNO_2$ und man sieht, dass die Autoren unbewusst zu jenem Mittel gegriffen haben, das die Theorie voraussieht.

d) Ein complicirendes Moment tritt noch dadurch ein, dass die Autoren nicht bei einer Temperatur, sondern zwischen 100° und Zimmertemperaturen gearbeitet haben. Jedenfalls war die überschüssige $NaNO_2$-Menge so gross, dass sich auch nach Abkühlung auf Zimmertemperatur kein $BaCl_2$ abschied. Die bekannte gleichbleibende Löslichkeit des NaCl und die — aus den Versuchen sich ergebende — erhebliche Löslichkeitsabnahme des $Ba(NO_2)_2$ mit fallender Temperatur, brachte es mit sich, dass aus ihren bei 100° an NaCl gesättigten und an $Ba(NO_2)_2$ fast gesättigten Lösungen sich bei Abkühlung auf Zimmertemperaturen fast nur $Ba(NO_2)_2$ abschied.

Zusammenfassung.

Bei der Darstellung eines Salzes vermittelst doppelter Umsetzung erhält man einen Anschluss an bereits bestehende Lehren, wenn festgestellt wird a) welches Salzpaar das stabile ist, b) ob das stabile Salzpaar sich in seinem Umwandlungsintervall befindet. Im vorliegenden Fall werden diese beiden Fragen beantwortet, und es wird dargethan, wie sich dann die bei der Darstellung des Baryumnitrits beobachteten Erscheinungen erklären lassen.

Berlin-Wilmersdorf, 12. Januar 1904.

Berichtigungen.

Jahrg. 35,	S. 1962,	137 mm v. o.	lies: »4.86« statt »4.76«.
» 35,	» 1963,	158 » » »	lies: »4.86« statt »4.76«.
» 36,	» 2763,	45 » » »	lies: »Orte« statt »Orte¹)«.
» 36,	» 4178,	181 » » »	lies: »Diese Berichte 36, 821, Absatz II [1903]«.
» 36,	» 4182,	41 » » »	lies: »⟋CH:N.NH« statt »⟋C:N.NH«.
» 36,	» 4198,	168 » » »	lies: »auf 160°« statt »auf 100°«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 25. Januar 1904.

Vorsitzender: Hr. E. Buchner, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Zerban, Dr. Fritz, Arcisstr. 1,
Veraguth, Hans, »
Höchtlen, Fritz, Enhuberstr. 3, III,
} München (durch K. A. Hofmann und R. Willstätter);

Lauch, Dr. Richard, Karlsbad 20, Berlin W. (durch H. Wichelhaus und O. Kühling);

Peter, Dr. A. H., Hastings on Hudson, N. Y. (durch J. F. Holtz und R. Daum);

Dakin, H. D., Landhausstr. 8, Heidelberg (durch A. Kossel und J. B. Cohen);

Korschun, Georg, Privatdoc., Ohmstr. 5,
Amberger, Dr. Konrad, Friedrichstr. 16,
Matzdorff, Otto, Einhornstr. 3,
} Erlangen (durch C. Paal und H. Apitzsch);

Werth, Fritz de, Victoria Luiseplatz 7, Berlin W. (durch H. Voswinckel und R. Wolffenstein);

Jessen, Heinr.,
Maas, Robert,
} Org. Lab., Techn. Hochsch., Charlottenburg (durch C. Liebermann u. H. Simonis);

Goldstein, Dr. Fritz, Kaiser Wilhelmstr. 107, Breslau
Mündler, Dr. Max, Neuenh. Landstr. 46, Heidelberg
} (durch E. Knoevenagel und P. Jannasch).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

26. v. Fehling, H. Neues Handwörterbuch der Chemie, fortgesetzt von C. Hell und C. Häussermann. 95. Lieferung. Braunschweig 1904.

1727. Graebe-Feier zu Cassel, den 20. September 1903. Genf 1903.

Der Vorsitzende: E. Buchner.

Der Schriftführer: C. Schotten.

Mittheilungen.

45. W. Will: Der Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwickelung der organischen Chemie.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen chem. Gesellschaft am 28. Novbr. 1903.)

Meine Herren!

Indem ich gern dem ehrenvollen Antrag des Vorstandes der Deutschen chemischen Gesellschaft Folge leiste, Ihnen einen Ueberblick über die Entwickelung der Sprengstofftechnik zu geben, habe ich zunächst der Thatsache Rechnung zu tragen, dass mit dem Ausbau der organischen Chemie der Umfang des Materials, welches man heute unter die Sprengstoffe zählen muss, in ganz gewaltigem Maasse zugenommen hat.

Seit dem 14. Jahrhundert, wenn ich absehe von einer weiteren Zurückdatirung bis zu dem unsicheren Zeitpunkte, an welchem zuerst das griechische Feuer durch Salpeterzusatz sprengkräftig wurde, existirt im wesentlichen nur eine Art von Sprengstoff, die alte Schwarzpulvermischung, die in chemischer Beziehung während fünf Jahrhunderten kaum eine Aenderung und keinerlei Concurrenz erfahren hat[1]). Heute aber giebt es nicht viele Chemiker, zumal unter den auf organischem Gebiet thätigen, welche nicht schon einen neuen Sprengstoff unter den Händen gehabt haben, und die Zahl der für sprengtechnische Zwecke in Vorschlag gebrachten explosiven Verbindungen ist Legion. Dazu kommt aber noch, dass man in einer Reihe von altbekannten chemischen Stoffen neuerdings mit der Vervollkommnung der Zündmittel kräftige Sprengstoffe erkannt hat. So erhalte ich aus ganz friedlichen Industrieen oft genug Producte zugesandt, die man jahrelang ohne Sorge gefertigt, und die nun auf einmal — leider öfters nicht mit Unrecht — in den Verdacht gekommen sind, eine versteckte Sprengstoffnatur zu besitzen, welche ihre Handhabung nur mit Vorsichtsmaassregeln zulässig erscheinen lässt. In früher zu Tausenden von Kilogrammen gefertigten Farbstoffen hat man gefährliche Sprengstoffe entdeckt und selbst bei einer so unschuldigen Substanz, wie dem Ammoniaksalpeter, Neigung zur Explosion aufgefunden. Bei dieser Sachlage ist es begreiflich, dass das Gebiet, über welches ich Ihnen hier Auskunft geben

[1]) Hinweisen will ich immerhin auf das Schiesswasser des Feuerwerksbuchs; vergl. die interessanten Mittheilungen aus Romocki, Explosivstoffe, Bd. 1, S. 207.

soll, ein sehr mannigfaltiges und umfangreiches geworden ist, aus dem ich nur einzelne Punkte herausgreifen kann, welche Marksteine der Technik bilden, und dass ich selbst bezüglich wichtiger Dinge im Hinblick auf die mir zur Verfügung stehende Zeit von einer Vollständigkeit in der Darstellung ganz absehen muss.

Die Alleinherrschaft des Schwarzpulvers beginnt erst gefährdet zu werden zu Ende des 18. Jahrhunderts. Berthollet[1]) hat das Kaliumchlorat dargestellt und war bemüht, seine ausserordentliche Oxydationskraft zur Herstellung neuer Sprengstoffe auszuwerthen. Seine anfangs vielversprechenden Resultate führten freilich zunächst in Folge heftiger Explosionen bei den Fabrikationsversuchen zu keinem durchschlagenden Erfolg.

Ohne Einfluss auf die Sprengtechnik blieben auch die ersten Untersuchungen über die Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf gewisse organische Verbindungen, wie Stärke, Holz und ähnliche Körper, darunter auch Baumwolle, wie sie in den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts von Braconnot[2]), dann von Pelouze[3]) und von Dumas ausgeführt wurden. Es wurde zwar beobachtet, dass dabei leichtentzündliche Substanzen erhalten werden, die z. Th. bei 180° Feuer fangen und rückstandsfrei verbrennen, aber von einer Verwerthung zu Sprengzwecken ist nichts verlautet.

In die Mitte der vierziger Jahre fallen aber dann die Untersusuchungen, von welchen eine völlige Umwälzung der Explosionstechnik ausgeht, nämlich die Herstellung der Nitrocellulose durch Christian Friedrich Schönbein[4]), den auch anderweit so hoch verdienten deutschen Chemiker, dessen Bildniss heute vor Ihnen aufzustellen ich mir nicht versagen wollte, und die Herstellung des Nitroglycerins durch Ascanio Sobrero[5]) in Turin.

Schönbein entdeckte im Anfang des Jahres 1846 bei seinen Versuchen über die oxydirende Wirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure die Thatsache, dass, wenn man Baumwolle in ein solches Säuregemisch eintaucht, sich eine merkwürdige Reaction vollzieht. Dem äusseren Anschein nach hat sich die Baumwolle hierbei garnicht verändert. Sie zeigt dasselbe Aussehen, dieselbe Structur wie vor dem Eintauchen in die Säuremischung. Aber ihre chemischen Eigenschaften sind vollständig verwandelt. Die vorher so zahme Substanz ist mit

1) 1786 (Muriates oxygénés). Vgl. Handwörterbuch der Chemie von Fehling Bd. II, S. 633.

2) Ann. Chim. Phys., März 1833. Ann. d. Chem. 8, 245.

3) Ann. d. Chem. 29, 38 [1838]; vergl. a. Ann. d. Chem. 64, 391.

4) Phil. Mag. 3 [31], 7.

5) L'Institut 15, 59; Ann. d. Chem. 64, 393.

einem Mal in eine eminent explosive Verbindung übergegangen. Schönbein vermuthete zunächst, dass eine Oxydation stattgefunden habe. Bald aber zeigte sich, dass das vermeintliche Oxydationsproduct aus der Cellulose entstanden war, indem unter Austritt von Wasser Salpetersäurereste in das Molekül der Cellulose eingetreten waren. Schönbein erkannte sofort die Tragweite dieser Entdeckung. Er war überzeugt, in der nitrirten Wolle ein überaus wichtiges Ersatzmittel für das alte Schiesspulver gefunden zu haben. Da zu jener Zeit eine Sicherung des Erfolges geistiger Arbeit in der heutigen Form des Patentschutzes fehlte, hielt er zunächst mit der Veröffentlichung der Methode der Darstellung zurück, was freilich nicht hinderte, dass, nachdem das Product und seine Eigenschaften bekannt geworden, die umwälzende Bedeutung der Erfindung ebenfalls jedermann einleuchtete, und damit das eifrige Bestreben der Nachahmung geweckt war. Wenige Monate darauf ist das Verfahren dann auch von anderer Seite ermittelt worden. Zunächst war es bekanntlich Prof. Böttcher[1]) in Frankfurt, mit dem Schönbein zusammen zu gemeinsamer Verwerthung sich einigte, später dann Prof. Otto[2]) in Braunschweig, von dem die erste Publication über ein Verfahren zur Herstellung von Schiessbaumwolle vom 5. October 1846 herrührt.

Einem Recept Schönbein's[3]) selbst entnehme ich die folgenden Angaben über Darstellung und Eigenschaften des neuen Präparats, die uns ein Bild geben, wie gründlich und weitausschauend die Erfindung von ihm selbst durchstudirt war.

»In ein Gemisch aus 3 Raumtheilen gewöhnlichen Vitriols und einem Raumtheil möglichst concentrirter Salpetersäure, das wenigstens auf 10° abgekühlt ist, wird rohe Baumwolle in der Weise eingeführt, dass diese Materie sich schnell mit der sauren Flüssigkeit tränkt. Die Baumwolle soll rein sein und keine Samenkapseln enthalten; die Temperatur nicht über 13—14° steigen. Nachdem die Tränkung vollständig stattgefunden, presst man die benetzte Baumwolle ab, um die überschüssige Säure zu entfernen, die dann wieder zur Tränkung neuer Baumwolle dient. Das mit der abgepressten Baumwolle gefüllte Gefäss wird zunächst einige Zeit in kaltes Wasser gestellt und dann für 12 Stunden an einen kühlen Ort gebracht. Hierauf wird die nitrirte Wolle in einer weiten Schale mit Wasser übergossen, bis sie vollständig damit überdeckt ist, 10 Minuten unter öfterem Umrühren stehen gelassen, abgepresst und diese Ope-

[1]) Juli 1846, vergl. G. W. A. Kahlbaum, Monographieen aus der Geschichte der Chemie, Heft VI, S. 131.

[2]) Hannoversche Zeitung, 5. October 1846.

[3]) Vergl. Kahlbaum a. a. O. S. 131.

ration 4—5 Mal wiederholt. Das saure Wasser wird zum Ausziehen der mit Säure getränkten Wolle wieder benutzt. Schliesslich wird dann die Wolle mit frischem Wasser völlig ausgesüsst, abgepresst, zerzupft und dann an der Sonne getrocknet.«

Unter den Eigenschaften des so erhaltenen Products hebt Schönbein hervor:

»Die leichte Entzündlichkeit, die Beständigkeit bei höherer Temperatur bis zu etwa 200°, die Rauchlosigkeit bei der Verpuffung, den Umstand, dass die Läufe der Feuerwaffen durch die Producte der Explosion nicht merklich angegriffen werden, die Unveränderlichkeit des Sprengstoffs durch Wasser, indem beim Trocknen die volle Explosionskraft zurückerlangt wird, vor allem die gegenüber dem Schwarzpulver grössere Kraftleistung des gleichen Gewichts, die je nach den Bedingungen der Verwerthung zwischen dem Doppelten und Vierfachen schwankt. Dazu wird hervorgehoben die Einfachheit und Schnelligkeit des Herstellungsverfahrens und die Gefahrlosigkeit der dabei erforderlichen Manipulationen«.

Solchen Angaben konnte man in den für die Wehrkraft der Länder maassgebenden Kreisen nicht gleichgültig gegenüberstehen. So sehen wir denn auch bald Schönbein und Böttcher in mannigfaltigen Unterhandlungen wegen der Verwerthung der Erfindung. Diese führen unter anderem zur Prüfung der Schiesswolle in England in dem Arsenal von Woolwich und zur Aufnahme der Fabrikation in grösserem Maassstabe durch die Firma John Hall & Sohn in Faversham; ferner zu Versuchen durch eine besondere Commission des Deutschen Bundes, der unter Anderen der österreichische Oberleutenant von Lenk angehörte und welcher auch Liebig als wissenschaftlicher Beirath zur Seite stand. Falls sich die Schiesswolle als ein vortheilhafter Ersatz des alten Pulvers erweisen würde, war den Erfindern hier eine erhebliche Nationalbelohnung in Aussicht gestellt.

Leider entsprach der Erfolg zunächst wenigstens in keiner Weise den gehegten Erwartungen. Die englische Untersuchung kam zum Abschluss durch die im Jahre 1847 erfolgte Explosion der noch unfertigen Fabrik in Faversham. Im Jahre darauf ereigneten sich auch in Frankreich gewaltige Explosionen in Le Bouchet und Vincennes. Furchtbare Mahnungen, die Gefahren, welche mit Herstellung des neuen Sprengmittels verbunden sind, nicht zu unterschätzen! Die deutsche Prüfung kam in's Stocken in Folge der politischen Wirren des Jahres 1848 und führte schliesslich zu einem ablehnenden Bescheid seitens des Bundes im Jahre 1851; die Schiesswolle sei veränderlich,

in ihrer Wirkung von wechselnder Kraftleistung, die Kosten zu hoch, und Aehnliches.

Immerhin scheint das Resultat der Prüfungen doch nicht ganz negativ ausgefallen zu sein, denn im folgenden Jahre kam eine Abmachung mit der österreichischen Regierung zu Stande, welche das Verfahren von den Erfindern kaufte und in Hirtenberg bei Wiener Neustadt die Versuche unter v. Lenk's Leitung fortzusetzen beschloss.

v. Lenk's Versuche haben die Schiesswollfabrikation in mancher Hinsicht verbessert. Er hat zunächst die zur geschickteren Handhabung vorgezwirnte Baumwolle zur völligen Entfettung mit Pottaschelösung gekocht, ein sehr gründliches, mehrere Wochen andauerndes Waschen der nitrirten Producte in fliessendem Wasser eingeführt, dann mit warmer Seifenlösung behandelt und schliesslich eine Tränkung mit Wasserglaslösung vorgenommen. Durch die letztere Behandlung sollte ausser einer Stabilitätserhöhung durch das an der Luft sich bildende Alkalicarbonat noch eine Abscheidung der unverbrennlichen Kieselsäure in den Poren und damit eine dichtere, langsamer verbrennende Nitrocellulose erzielt werden.

Die Lenk'sche Wolle genoss eine Zeit lang den Ruf eines ausreichend stabilen Materials, sodass in dieser Hinsicht einer allgemeineren Anwendung der Schiesswolle zu Beginn der 60er Jahre nichts im Wege zu stehen schien. Aber die Ueberwindung anderer Schwierigkeiten, namentlich bei der ballistischen Verwerthung erwies sich grösser als man früher vermuthete. Die Schiesswolle detonirte im Feuerrohr derart heftig, dass die Waffen zerschmettert oder wenigstens beschädigt wurden. Trotz mannigfacher Vorbearbeitung durch Flechten der nitrirten Fäden zu Zöpfen und Stricken wollte es nicht gelingen, die Verbrennung in der erforderlichen Weise zu regeln, und als dann im Jahre 1862 die Explosion eines Schiesswolldepots auf der Siemeringer Haide und 3 Jahre später das Auffliegen eines zweiten Magazins auf der Steinfelder Haide bei Wiener Neustadt eintrat, die beide einer Selbstzersetzung der Schiesswolle zugeschrieben wurden, kam die Schiesswollfabrikation auch in Oesterreich zur Einstellung.

Inzwischen waren aber auch in England unter Frederik Abel's Leitung die Versuche eifrig fortgesetzt worden. Abel kam zu der Ueberzeugung, dass die Bedenken, welche zu einer Einstellung der Arbeiten auf dem Continent geführt hatten, übertrieben und die ungünstige Beurtheilung der Haltbarkeit der Lenk'schen Schiesswolle, der sich auch französische Forscher, wie Pelouze und Maurey[1]), angeschlossen hatten, nicht gerechtfertigt sei. Er hat

[1]) Pelouze und Maurey, Dingler's polyt. Journal 174, 209 [1864].

mit der nach Lenk's Verfahren hergestellten und gereinigten Nitrocellulose sehr eingehende Untersuchungen durchgeführt und sie dabei allen erforderlichen Ansprüchen an die Haltbarkeit entsprechend gefunden. Verbesserungsfähig aber erachtete er die Lenk'schen Maassnahmen zur Regelung der Explosionsgeschwindigkeit. Hierzu brachte er die nitrirte Cellulose durch Zerkleinerung in Mahlholländern, wie sie zur Anfertigung des Ganzzeugs in der Papierfabrikation benutzt wurden, zunächst in feinste Zertheilung und führte dann die breiartige Nitrocellulose durch starken Druck in eine compacte Masse über, welcher man je nach der Pressform beliebige Grösse und Gestalt geben konnte. Auch das Körnen der mit wenig Bindemittel versehenen breiartigen Masse in einem Gefäss mit schwingender Bewegung kennt er und hat auch schon die Anwendung von Gemengen löslicher und unlöslicher Nitrocellulosen unter Zusatz von Lösungsmitteln, wie Aether-Alkohol, als Bindemittel zur Erzeugung fester, also gelatinirter, Massen im November 1865 durch Patent geschützt. Freilich ist nicht bekannt geworden, dass er dies zu jener Zeit praktisch durchgeführt habe.

Das Verfahren des Holländerns der Nitrocellulose und das Pressen derselben in compacte Massen haben sich als ein erheblicher Fortschritt für die Verwendung erwiesen. Allerdings nicht in dem von Abel in erster Linie angestrebten Sinne der Regulirung der Verbrennungsgeschwindigkeit für ballistische Leistungen. Auch die comprimirten Schiesswollkörper Abel's erwiesen sich beim Schiessen als viel zu brisant. Aber durch die Ueberführung der Schiesswolle in Breiform wird eine grössere Garantie für ein gründliches Auswaschen erreicht, und das aus einem solchen gut durchgearbeiteten Brei gefertigte, gepresste Material hatte wesentliche Vorzüge hinsichtlich der Gleichmässigkeit und Einheitlichkeit gegenüber dem von Lenk empfohlenen. Vor allem aber war die Schiesswolle in diesen festen Presskörpern in eine Form gebracht, in welcher sie sich erheblich geeigneter für Sprengzwecke erwies.

Freilich ist auch diese Auswerthung noch geknüpft gewesen an eine weitere wichtige Entdeckung. Eine einfache Zündung durch einen Pulverzündfaden, wie sie beim Schwarzpulver ausreicht, um es im Bohrloch sicher mit voller Wirkung zur Explosion zu bringen, genügte bei der Schiesswolle nicht. Sie brannte hierbei in der Regel ohne Detonation rasch ab, wenigstens bei nicht zu dichtem Einschluss. Man musste also vorerst lernen die Gesammtenergie dieses Sprengstoffs in einfacher Weise zu voller Kraftleistung zu entwickeln.

Aber auch dieses Problem findet jetzt seine Lösung, und damit tritt auch gleichzeitig der andere der beiden, für uns wichtigen nitrirten

Körper in den Vordergrund unseres Interesses, nämlich das Nitroglycerin.

Wohl war ja die Verwerthung dieser Verbindung, die so einfach aus dem so billigen und in so grosser Menge bei der Seifenfabrikation entstehenden Glycerin darstellbar ist, für Sprengzwecke schon von Sobrero in's Auge gefasst worden. Er hat die furchtbare Detonationswirkung beim Stoss oder Erhitzen sofort bei der Entdeckung des Körpers wahrgenommen. Aber spröder noch als die Schiesswolle verhält er sich gegenüber der einfachen Zündung, auf die das Schwarzpulver so willig reagirt.

So kommt es, dass der Sprengstoff fast 20 Jahre lang bekannt war, ohne eine andere als eine medizinische Verwendung zu finden. Etwa mit dem Jahre 1860 aber beginnt Alfred Nobel seine Versuche, die Energie des Nitroglycerins für Sprengzwecke auszuwerthen. Auch dieses Meisters Züge habe ich die Genugthuung, Ihnen hier im Bildniss vorführen zu können.

Wohl vertraut mit Sprengarbeit aller Art durch die Unterstützung, welche er seinem Vater bei einschlägigen Untersuchungen geleistet, scheint er schon frühzeitig die maassgebenden Vorzüge erkannt zu haben, welche dem Nitroglycerin die Vorherrschaft auf dem Sprengstoffgebiet sichern mussten.

Neben dem Vortheil der gewaltigen Energie und grossen Explosionsgeschwindigkeit hat er vor allem die Bedeutung des relativ grossen Volumgewichts des Nitroglycerins, welches mehr noch als das $1^1/_2$-fache derjenigen der comprimirten Schiesswollkörper beträgt, für die Förderung der Sprengarbeit klar erkannt. Sie ermöglichte ihm eine Concentrirung von Energie in kleinem Raume, also eine ausserordentliche Ersparniss beim Bohren der Sprenglöcher. Dies ist von grösster Wichtigkeit, denn die Kosten für das Bohren sind bei den Sprengarbeiten vielfach theurer als das Pulver selbst. Dazu kommt Zeitersparniss, die Möglichkeit der Sprengung harter Körper (wie Stahlblöcke, Eisensauen etc.), wobei das Sprengpulver im Stich lässt, u. a. Auf das Alles gründete Nobel seine Ueberzeugung von dem Uebergewicht dieses Sprengstoffs über alle anderen, und sie ist der Antrieb geworden, nicht nachzulassen, bis er diese Riesenenergie für den Dienst der Menschheit gezähmt hat — ein bewundernswerthes Lebenswerk, wenn man sieht, wie trotz Mühe und Gefahr, trotz Nobel selbst so hart treffender Unglücksfälle aller Art von ihm mit einzig dastehender Energie Schritt für Schritt die anscheinend unüberwindlichen Schwierigkeiten gelöst werden.

Es ist Nobel, der zuerst das Princip kennen lehrte, auf welchem Wege man die Sprengkraft solcher nitrirten Verbindungen mit Sicher-

heit auslösen könne. Zunächst versuchte er schon 1864[1]) die Wirkung der einfachen Zündschnur durch eine kleine Beiladung, eine Initialladung von rasch verbrennendem Schwarzpulver, zu verstärken. Damit geht's besser, aber zuverlässig ist die Methode noch nicht. So sucht er weiter, um bald auch die endgültig befriedigende Lösung zu finden. Uns will heute fast scheinen, als wenn nach Stellung der Aufgabe damals schon die Lösung sehr nahe gelegen habe.

Schon im Jahr 1800[2]) hat Howard die ersten Knallsalze dargestellt, Verbindungen, welche ja für uns Chemiker, auch die Sprengstoffen gern fern bleibenden, ein, ich möchte sagen, persönliches Interesse haben. Die merkwürdigen Eigenschaften dieser Substanzen fesselten, wie bekannt, unter Anderen den jungen Liebig derart, dass er sich schon als Apothekerlehrling und auch später immer wieder mit ihrem Studium beschäftigte. Haben doch gerade diese Untersuchungen für seinen Lebensgang eine durchschlagende Bedeutung gehabt. Eine Explosion seines Knallpräparats hat ihn als Lehrling aus der Apotheke herausbefördert, und die Anerkennung, welche seine Arbeiten, die er über Knallsilber zunächst allein, dann aber mit Gay-Lussac im Jahre 1824 durchführte, fanden, hat ihn mit 26 Jahren auf den Lehrstuhl der Chemie in Giessen gebracht[3]).

Das Knallquecksilber detonirt heftig sowohl durch Stoss und Schlag, wie auch bei einfacher Zündung. Man hat schon frühzeitig erkannt, dass es sich in Folge dieser Eigenschaft zur Percussionszündung für Schiesspulver eigne; daher ist es auch schon 1815 von einem englischen Büchsenmacher, Namens Joseph Egg, für Zündhütchen in Handfeuerwaffen verwendet worden.

Schon 1864[4]) hat Nobel seine Schwarzpulver-Initialladung für Nitroglycerin mit solchen Zündhütchen gezündet. 1867[5]) aber hat er dann unter Weglassung des Schwarzpulvers die noch heute gebräuchlichen Knallquecksilbersprengkapseln zur Detonation des Nitroglycerins eingeführt. Er hat also zuerst gezeigt, dass man durch solchen Knallsatz nicht nur zünden, sondern auch den durch einfache Zündung nicht zur Detonation kommenden Körper jederzeit leicht und sicher zur Detonation bringen kann. Edwin O. Brown, Mitarbeiter von Abel und zweiter Chemiker des englischen Kriegsministeriums, hat bald darauf[6]) nachgewiesen, dass

[1]) British Pat. No. 1813, July 20, 1864.

[2]) Vergl. Guttmann, Industrie der Sprengstoffe 1895, 457.

[3]) Volhard, Ann. d. Chem. 328, 1—40.

[4]) Engl. Pat. No. 1813 vom 20. Juli 1864.

[5]) Engl. Pat. No. 1345 vom 7. Mai 1867.

[6]) Contributions to the history of explosive agents by F. A. Abel, Phil. Transact. 1869; Journ. Chem. Soc. 1870, 52.

die Abel'schen Schiesswollkörper in gleicher Weise zur Detonation gebracht werden können.

Es ist diese Erkenntniss, dass mit Hülfe von Knallquecksilber als Initialladung die Sprengkraft von Schiesswolle wie von Nitroglycerin und, setzen wir hinzu, einer grossen Reihe anderer detonationsfähiger Körper beliebig ausgelöst werden kann, welche mehrfach als der grösste Fortschritt auf dem Gebiete der Sprengtechnik seit Erfindung des Schwarzpulvers bezeichnet worden ist. Sie erst ermöglicht die allgemeinere Anwendung der genannten Verbindungen für Sprengzwecke. Durch sie erst ist es möglich gewesen, für eine grosse Zahl anderer wichtiger Sprengstoffe die Sprengstoffnatur zu erkennen und auszuwerthen. Man hat sich nachher vielfach bemüht, einen geeigneten Ersatz für die bei ihrer Darstellung mancherlei Gefahren bietenden Knallsalze zu finden, aber bisher ohne Erfolg.

Die Sprengkapseln mit dem Knallsatz wurden mittels einer gewöhnlichen Zündschnur, dann aber auch elektrisch gezündet. In welcher Weise man heute solche Zündungen herstellt, ersehen Sie aus einer hier aufgestellten Sammlung, welche mir die Fabrik elektrischer Zünder in Köln zum Zweck dieser Vorführung freundlichst zur Verfügung gestellt hat.

Vor dem Jahre 1863 hatte man das Nitroglycerin für Sprengzwecke direct in flüssiger Form verwendet, wie man es wohl auch jetzt noch z. B. in den Oeldistricten in Amerika zum Aussprengen von Petroleumbrunnen benutzt[1]).

Es ist naheliegend, dass diese Methode im Bergbau allerhand Gefahren mit sich bringt. Nicht nur der Transport des flüssigen Nitroglycerins bietet grosse Bedenken, mehr noch macht der Umstand, dass das flüssige Sprengöl in Spalten und Rissen des Gesteins einsickert und sich so der Zündung entzieht, die Aufräumarbeit nach der Sprengung zu einer höchst gefährlichen Operation. Dazu kommt, dass bei nicht nach unten, sondern seitlich oder nach oben gerichteten Bohrlöchern der Gebrauch flüssigen Nitroglycerins erhebliche Schwierigkeiten mit sich bringt.

Seit 1863 war daher Nobel bemüht, das Nitroglycerin mit festen, porösen Körpern, wie Schwarzpulver, Kohle, Papierbrei etc. in eine Form zu bringen, in welcher es zu gefahrlos zu handhabenden Patronen verarbeitet werden könne.

Man berichtet — ich will mich aber für die Wahrheit dieser Erzählung nicht verbürgen —, dass Nobel durch eine zufällige Beobachtung zur Entdeckung der Mischung, welche heute als Dynamit

[1]) Vergl. Witt, Die chemische Industrie auf der Weltausstellung zu Chicago und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika im Jahre 1893.

bezeichnet wird, gelangte. Nobel verschickte damals das Nitroglycerin in Blechkanistern, welche, um gegen Stoss und Schlag gesichert zu sein, in eine Einhüllung von Kieselguhr verpackt waren. Ein solches Blechgefäss ist undicht geworden, und das Nitroglycerin ist in die Kieselguhr hineingesickert. Bei dieser Gelegenheit nahm Nobel das ausgezeichnete Absorptionsvermögen dieser Infusorienerde für Nitroglycerin wahr. Er fand, dass man bei einem Gehalt von etwa 75 pCt. Nitroglycerin eine knetbare Substanz, etwa von der Consistenz frischen Glaserkitts, erhält, welche gegen Stoss und Schlag viel weniger empfindlich ist als Nitroglycerin und sich in Folge seiner plastischen Beschaffenheit ausgezeichnet eignet zur Anfertigung von Patronen, welche bequem in die Bohrlöcher eingeführt werden können. Hiermit war dann die Form gegeben, in der das Nitroglycerin als Sprengstoff allgemein zur Anwendung kommen konnte, und nun wuchs eine gewaltige Fabrikation wie mit einem Schlage auf. 1861 war Nitroglycerin von Nobel zuerst in der Nähe von Stockholm fabrikmässig dargestellt worden. 1865 hat Nobel die berühmte, noch heute grösste Nitroglycerinfabrik des Continents bei Krümmel a/Elbe gegründet, und bald nach der Entdeckung des Dynamits finden wir Nitroglycerinfabriken rasch in fast aller Herren Länder im Betrieb[1]).

Neben dem Dynamit war die gepresste Schiesswolle für gewisse Verwendungszwecke umfangreicher in Gebrauch gekommen, zumal nachdem Brown gefunden hatte, dass sie mit einer Zündladung von etwas trockner Schiesswolle auch in nassem Zustande vollkräftig zur Detonation kommen könne. Damit boten diese wasserhaltigen Schiesswollkörper[2]) ein gegen Stoss, Schlag und Beschuss sehr unempfindliches Material und ergaben somit zumal für militärische Zwecke grosse Vortheile vor dem Dynamit. Bald benutzten fast sämmtliche Kriegsmächte die nasse, oder auch eine durch Paraffinirung in ähnlicher Weise gesicherte Schiesswolle[3]) in Sprengpatronen für die Genietruppe und in Hohlgeschossen aller Art.

---

[1]) Vergl. H. de Mosenthal, The 19. Century. No. 260, pg. 567 im Soc. Chem. Ind., May 1899; ferner »Das Dynamit und seine culturhistorische und technische Bedeutung«, Actien-Gesellschaft Dynamit Nobel, Ungarische Milleniums-Ausstellung 1896. Verlag der Actien-Gesellschaft Dynamit Nobel. Wien 1996.

[2]) Gefertigt wurden solche Schiesswollsprengkörper in Deutschland zuerst in der Schiesswollfabrik für Armee und Marine in Kruppamühle 1873, ferner Wolff & Co., Walsrode u. a.; vergl. auch M. von Förster, Ueber die comprimirte Schiesswolle für militärische Zwecke 1886.

[3]) D. R.-P. No. 23808 von Wolff & Co., Walsrode, und D. R.-P. No. 26014 von F. Förster, Berlin.

Für die Bergbausprengtechnik konnten die Schiesswollkörper gegenüber dem Dynamit wegen des Preises, geringerer Dichtigkeit, mangelnder Plasticität, namentlich aber auch wegen der für die Arbeiter so gefährlichen, weil an Kohlenoxyd so viel reicheren Explosionsgase nicht concurriren. Zu ihrem Vortheil wurde zwar hervorgehoben, dass Dynamit in nassen Bohrlöchern leicht Nitroglycerin austreten lasse, da das Wasser das Nitroglycerin aus der Kieselguhr verdrängt; aber auch gegenüber diesem Nachtheil des Guhrdynamits fand Nobel Rath.

Schon 1847 hatte man erkannt, dass gewisse Nitrocellulosen, besonders diejenigen, welche stickstoffärmer sind, die Eigenschaft haben, mit gewissen Lösungsmitteln zu gelatiniren. Schönbein hatte auch schon eine ausserordentlich wichtige Anwendung dieser merkwürdigen Thatsache gefunden. Er benutzte die Lösung von Nitrocellulose und Aether-Alkohol als Wundschutzmittel, das ja auch heute noch unter dem Namen Collodium von grösster Bedeutung ist. Auch anderweit findet sich in der Literatur ein umfangreiches Material über diesen Gegenstand. Ich brauche nur an die Vorschläge von Hartig aus dem Jahre 1847[1]) zu erinnern, an Abel's[2]) Mittheilungen betreffend Dichtung der comprimirten Cellulose mit Aether-Alkohol, an das Celluloid der Gebrüder Hyatt[3]) vom Jahre 1869 und anderes. Diese mannigfaltigen Versuche der Gelatinirung der Nitrocellulose zu allerhand technischen Zwecken zeitigten auch die Erfindung der gelatinirten Dynamite von Nobel im Jahre 1878.

Schon länger befriedigte ihn ausser dem Nachtheil der Abgabe von Nitroglycerin bei Wasserzutritt die Thatsache nicht, dass 25 pCt. des Dynamits inertes Material waren. Er versuchte Nitroglycerin durch sich darin lösende Zusätze zu einer knetbaren Masse zu verdichten, ähnlich wie dies im Celluloid durch den Campher erreicht war, und benutzte hierzu schon 1867 Schiesswolle, ohne zum Ziele zu kommen. 1875 zeigte ihm ein Zufall, dass Collodium die gewünschte Wirkung auf Sprengöl habe, und so hat er Collodiumwolle zunächst mit Hülfe der für sie gebräuchlichen Lösungsmittel, dann aber ohne diese, nur durch Anwendung des Zusammenknetens bei höherer Temperatur, dem Nitroglycerin incorporirt und so die Sprenggelatine erhalten, einen kautschuckartigen, relativ wasserbeständigen Spreng-

---

[1]) Hartig, Untersuchungen über den Bestand und die Wirkung der explosiven Baumwolle, Braunschweig 1847, vergl. auch Romocki, Geschichte der Explosivstoffe, Band II, S. 167.

[2]) Abel, Chem. News 24, 18 [1866]; 25, 203 [1867].

[3]) Romocki, l. c. 265.

stoff, entsprechend sicher in der Handhabung und von höchster Kraftwirkung.

Solche gelatinirten Nitroglycerinsprengstoffe sind dann auch zur Erzielung gemässigter Sprengwirkungen — gemischt mit Holzmehl und Salpeter oder auch anderen Salzen und herabgemindertem Nitroglyceringehalt — hergestellt worden. Diese Klassen von Sprengstoffen, — die Sprenggelatine, die Gelatinedynamite — sind es, welche von da ab bis in die neuere Zeit das Hauptcontingent der Nitroglycerinsprengstoffe bilden[1]).

Die zahlreichen Unfälle bei dem Transport wie bei der Verwendung des flüssigen Nitroglycerins hatten um das Jahr 1866 eine solche Furcht erweckt, dass regierungsseitig schon vielfach — so in Belgien, Schweden, Dänemark, England — die Herstellung und Verwerthung desselben verboten worden war. Jetzt bewirkte der Nachweis der relativen Gefahrlosigkeit der Dynamite die Aufhebung dieser Verbote. Seit jener Zeit ist der Umfang der Dynamitfabrikation in collossaler Weise gestiegen. Sie betrug 1867 etwa 11 Tonnen, 1874 etwa 3000 Tonnen, und heute werden Millionen von Kilogrammen Dynamit jährlich[2]) verbraucht. Die Gewinnungskosten bei der Bergbauarbeit sind durch den Ersatz des Schwarzpulvers durch die Dynamite um mindestens 30 pCt. vermindert worden. Man hat, um ein Beispiel anzuführen, allein für den Erzbergbau Preussens im Jahre 1894, also für ein Jahr, eine Ersparniss von rund 27 Millionen Mark errechnet, welche auf diesen Wechsel im Sprengstoffmaterial zurückzuführen ist[3]). An eine Verzichtleistung auf die Auswerthung der Arbeitsenergie dieser Sprengriesen ist nicht mehr zu denken. Ihnen ist es zu verdanken, wenn es heute auf dem Erdballe für den Verkehr kein Hinderniss mehr gibt und die Schätze des Erdinnern uns überall leicht zugänglich geworden sind.

Richten wir nun unsere Aufmerksamkeit wieder der Aufgabe zu, die nitrirten Verbindungen für ballistische Zwecke auszuwerthen.

Das durch Abel's Versuche gehobene Zutrauen in die Haltbarkeit der Nitrocellulose hat auch auf diese Bestrebungen belebend gewirkt. Aber trotz mannigfacher Anstrengungen vermochten, wenigstens für Kriegspulver, bis in die Mitte der 80er Jahre die nitrirten Stoffe einen durchschlagenden Erfolg nicht zu erringen. Die Jagdpulver will ich

---

[1]) Versuche zur Ausbildung der Sprenggelatine für Kriegszwecke, vergl. die Arbeiten von Hess, Roth, Siersch u. a.

[2]) Guttmann (Chem. Zeitschr. 1, 92 [1901—1902]) giebt für 1899 eine Gesammt-Dynamitfabrikation von 62150 Tonnen, für Deutschland allein 10300 Tonnen.

[3]) »Das Dynamit« etc. l. c. 48.

hier ausser Acht lassen, die von ihnen verlangten Leistungen lassen sich mit Schwarzpulver erfüllen, aber auch die Verwerthung der nitrirten Verbindungen hat hier verhältnissmässig geringere Schwierigkeiten.

Von den Kriegspulvern aber forderten die etwa um das Jahr 1870 sich entwickelnden erheblichen Vervollkommnungen der Schusswaffen unabweislich Leistungen, welche das Schwarzpulver nicht mehr geben konnte. Vor allem neben der höheren Energie eine langsamere Verbrennung auch bei hohen Drucken im Rohr. Die Zersetzung der Pulver muss, wenn sie die grösstmögliche Leistung geben soll, derart verlaufen, dass ein allmählicher, auch auf das schon bewegte Geschoss noch fortwirkender Druck statthat.

Dann aber ist für die neuen Schnellfeuerwaffen dringend erforderlich, dass das Pulver rückstandfrei, um eine Störung des Geschossmechanismus zu verhindern, und dass es rauchfrei verbrenne, damit bei raschem Schiessen das Schussfeld klar bleibe. Die kleinen Kaliber erfordern ein Treibmittel grösserer Energie.

Wenn nun aber, wie sich mehr und mehr ergiebt, selbst das Schwarzpulver in den neuen Waffen, trotz mannigfachster Bearbeitung hinsichtlich Form und Druck, wenigstens für die Handfeuerwaffen, noch viel zu rasch verbrannte, sollte man da hoffen können, die so unverhältnissmässig brisanteren Nitropulver mit Erfolg zu verwenden?

Die chemischen Thatsachen, welche zu jener Zeit bekannt waren, scheinen uns, wenn wir heute rückwärts schauen, völlig ausreichend gewesen zu sein, um jedermann ohne weiteres den Weg zu weisen, auf welchem der Erfolg lag. War doch geeignete Dichtung vielfach als der Weg zum Ziel bezeichnet, waren doch auch Verfahren zur Gelatinirung von Nitrocellulose bekannt und technisch in Gebrauch. Aber im Gegensatz zu dem, was wir von der Entdeckung des Schwarzpulvers annehmen, ist der Fortschritt in der Entwickelung der organischen nitrirten Verbindungen zu dem heutigen Pulver nicht ein Erfolg einer rastlosen Empirie, die zufällig den glücklichen Griff fand, sondern geknüpft an eine Reihe systematischer, im besten Sinne wissenschaftlich durchgeführter Untersuchungen.

Die Schiessversuche mit Schiesswolle hatten gelehrt, dass diese Verbindung in loser Form in viel höherem Grade als das Schwarzpulver Neigung zeigt, bei steigendem Druck in der Waffe zu einer plötzlichen Aenderung der Verbrennungsgeschwindigkeit überzugehen und damit zu den gefürchteten, plötzlich auftretenden, hohen Drucken Veranlassung zu geben. Die Wahrnehmung solcher Unterschiede führt zur Erkenntniss der Bedeutung eines eingehenden Studiums der Verbrennungsweise des Pulvers im Rohr für die Weiterentwickelung der Schiesspulverfrage.

Die Lösung einer solchen Aufgabe bedingt exacte Messmethoden der Geschossgeschwindigkeiten und der Drucke, welche in der Waffe beim Schuss auftreten.

Die noch jetzt die Grundlage solcher Druckmessungen bildende Methode verdanken wir dem englischen Kapitän Noble, dem jetzt noch rastlos thätigen, so hoch verdienten Sir Andrew Noble, der im Jahre 1860 seinen Stauchapparat (Crusher Gauge) einführte, mit welchem der Druck ermittelt wird aus dem Grade der Zusammenpressung eines Kupfercylinders, auf den ein durch die Pulvergase in Bewegung gesetzter Stahlstempel drückt. Diese einfache Anordnung hat sich, zumal in geeigneter Weiterausbildung[1]) als ein hervorragendes Hülfsmittel auf dem Gebiet der inneren Ballistik erwiesen.

Im Jahre 1870, während der Belagerung von Paris, hat dann Berthelot gezeigt, wie man die Sprengkraft einer explosiven Substanz ableiten kann aus ihrer Bildungswärme und derjenigen ihrer Explosionsproducte, und seine bekannten Untersuchungen, die er zum Theil in Gemeinschaft mit Sarrau und Vieille durchgeführt hat, haben das für solche Ableitungen nöthige experimentelle Material geliefert. Daran schliessen sich die Arbeiten derselben Forscher über die Geschwindigkeit der Explosionsvorgänge, die Art der Fortpflanzung der Explosionswirkung u. a. Leider muss ich im Hinblick auf die mir zustehende Zeit der Versuchung widerstehen, diesen schönen Untersuchungen im Einzelnen nachzugehen. Sie warfen ein neues Licht auf die schon beobachteten Unterschiede in der Wirkung des Schwarzpulvers und der organischen Nitroverbindungen und die ausserordentlichen Vorzüge der Letzteren.

Von besonderer Bedeutung für die Lösung des Problems der Ueberführung der Schiesswolle in eine für Kriegspulver brauchbare Form sind aber dann die Untersuchungen von Vieille »Ueber die verschiedene Verbrennungsweise der explosiven Verbindungen je nach ihrer Agglomeration«, welche im Jahre 1884 begonnen und im October 1893 veröffentlicht worden sind. Auf diese Arbeiten muss ich Ihre Aufmerksamkeit noch einige Augenblicke hinlenken.

Piobert hatte 1839 versucht, die Wirkung der Pulver in Feuerwaffen zurückzuführen auf eine experimentell einfach zu ermittelnde Grösse, nämlich die Verbrennungsgeschwindigkeit der Pulver an der freien Luft. Er fand, dass die normal fabricirten Schwarzpulver hierbei nach concentrischen, parallelen Schichten verbrennen, und nahm an, dass auch in der Schusswaffe, also auch bei höheren Drucken, die Verbrennungsweise die gleiche sei.

---

[1]) Sarrau und Vieille, Etude sur l'emploi des manométres à l'écrasement. Mem. d. poudres et salp. 1, 357 [1882]; 2, 126.

Man hat dann bald erkannt[1]), dass der Druck auf die Verbrennungsgeschwindigkeit einen erheblichen Einfluss hat, und **Sarrau** hat gefunden, dass auch die zweite Hypothese Piobert's, nach welcher das Schwarzpulver auch unter Druck nach parallelen, concentrischen Flächen verbrennen soll, nicht zutrifft, da eine Proportionalität der Verbrennungsdauer und der Dicke der verbrannten Schicht der Pulverkörner, welche die nothwendige Folge eines solchen Verhaltens hätte sein müssen, nicht statt hat.

Die Untersuchungen, die Vieille[2]) im Jahre 1884 und 1885 ausführte, ergaben nun, dass die Verbrennung nach parallelen Oberflächen von Pulvern nur ein Ausnahmefall ist, welcher thatsächlich bei den Schwarzpulvern, wie sie damals gefertigt wurden, niemals eintrat. Er fand, dass selbst die braunen Prismenpulver, welche als ein so erheblicher Fortschritt zu jener Zeit anerkannt wurden, und deren Ueberlegenheit gerade damit erklärt wurde, dass ihre Verbrennung eine regelmässige allmählich progressive sei in Folge einer Verbrennung nach concentrischen Schichten, in Wirklichkeit beim Schuss nicht nach diesem Gesetz verbrennen.

Es stellte sich also heraus, dass die Annahme, man habe für Schwarzpulver durch Anwendung gepresster und bestimmt geformter Pulverkörner eine sichere Regelung der Verbrennungsdauer in der Hand, nicht zutreffend ist. Alle diese Pulverformen zerfallen schon bald nach der Zündung in kleinere, je nach den Bedingungen der Fabrikation verschiedene Elementarkörner derart, dass eine Beziehung der Verbrennungsgeschwindigkeit zu der ursprünglichen Form des Pulverkorns nicht mehr statt hat.

Dieses Verhalten zeigen alle comprimirten Explosivstoffgemenge, welche im wesentlichen aus krystallinischen Componenten zusammengesetzt sind. Wohl ist es möglich, auch aus solchen Mischungen Pulver von der erwähnten regelmässigen Verbrennungsart zu fertigen, nämlich wenn man bis dahin nie in Anwendung gekommene Drucke bis zur Dichtigkeit der Pulvermassen von über 1.85 benutzt[3]). Aber diese stark gepressten Schwarzpulver verbrennen dann so langsam,

---

[1]) Vergl. die Arbeiten von: Frankland und Saint Roberts, Rovél, Castan, Sébert und Hugoniot, Moisson, Sarrau, Roux, und ferner W. Wolff, Ueber die Verbrennungsweise des Pulvers, Kriegstechn. Zeitschr. 1 [1903].

[2]) Etude sur le mode de combustion des matiéres explosives, Mem. d. poudres et salp. Bd. VI, pag. 256. Note publié p. ordre du ministre de la guerre sur les nouvelles poudres de guerre (poudres sans fumée. Mem. d. poudres et salpetres 3, 9 [1890]).

[3]) Die grösste Dichte der üblichen Pulversorten war 1.78.

dass sie nur in Form von sehr grossen Oberflächen, also ganz dünnen Blättchen oder Fäden noch für ballistische Zwecke verwendbar wären. Die Anwendung solcher dünnen Pulverelemente für die Praxis verbietet sich aber wieder für krystallinische Gemenge, wie sie das Schwarzpulver darstellt, weil diese viel zu spröde und entsprechend zerbrechlich sein würden.

Nun findet aber Vieille, dass gelatinirte Nitrocellulose, überhaupt gelatinirte Nitrokörper, stets die Eigenschaft zeigen, nach parallelen Schichten zu verbrennen, sodass in gleichen Zeiten gleich dicke Schichten vergast werden. Hier hat man also das Mittel, die Verbrennungsdauer des Pulvers zu regeln, indem man die gelatinirte Masse gleichmässig zu entsprechend dünnen Platten auswalzt und sie dann in Blättchen oder Streifen schneidet. Die Pulverformen lassen sich hinreichend dünnwandig fertigen, da auch in dünner Schicht diese colloïdalen Massen zähe und gegen Bruch widerstandsfähig sind. So liegt die Möglichkeit vor, in sehr weiten Grenzen für jeden erforderlichen Druck für den gegebenen Laderaum, durch geeignete Wahl der Form einerseits, der specifischen Verbrennungsgeschwindigkeit andererseits, sich den ballistischen Forderungen der jeweiligen Waffe anzupassen. Die Verbrennungsdauer ist bei geometrisch ähnlichen oder einseitig dünnwandigen Pulverelementen proportional der Dicke, die Verbrennungsgeschwindigkeit innerhalb des Pulverelementes wiederum kann man reguliren durch die chemische Zusammensetzung, also z. B. durch die Höhe des Stickstoffgehaltes der Nitrocellulose.

Ich habe hier einzuschalten, dass schon anfangs der 80er Jahre wenigstens theilweise gelatinirte Pulver[1]) gefertigt waren, wie das aus Holzcellulose hergestellte Pulver des preuss. Art.-Hauptmanns Ed. Schultze, das zunächst, zwecks Herabminderung der Hygroskopicität, oberflächlich, dann aber, als man den Einfluss der Gelatinirung merkte, auch weitergehend gelatinirt wurde durch Ueberbrausen der Pulverkörner mit Essigäther etc. Auch das von Max von Duttenhofer in Rottweil zuerst gefertigte R C P-Pulver war schon ein gelatinirtes Pulver von ballistisch günstiger Wirkung. Aber allen diesen ersten Nitrocellulosepulvern fehlte die regelmässige Form und die vollständige gleichmässige Durchgelatinirung des gewalzten Materials, also die Grundlagen, welche eine regelmässige Auswerthung durch Regulirung der Oberfläche gestatteten. Den Fortschritten der Geschützconstruction konnte man mit den braunen, prismatischen Pulvern vorläufig noch gerecht werden, die — wenigstens solange die Drucke nach der Zündung noch nicht zu stark gewachsen waren —

[1]) Vergl. auch das R C-Pulver von Reid und Johnson, und das J B-Pulver von Judson und Borland.

relativ langsam und regelmässig beim Schuss verbrannten. Dem Fortschritte auf dem Gebiete der Handfeuerwaffen genügten aber auch nach ähnlichen Principien gefertigte Treibmittel nicht, und so kann man sagen, dass die Erfindung Vieille's gerade zur Zeit kam, als die Eigenschaften des Schwarzpulvers der Vervollkommnung der Waffentechnik nicht mehr zu folgen vermochten.

Nachdem man so jetzt als Pulvergrundlage ein Material von gesetzmässig fixirbarer Verbrennungsgeschwindigkeit hat, sodass die Pulver-Oberfläche eine ganz andere Bedeutung für die Erzielung bestimmter ballistischer Leistungen gewinnt, entwickelt sich rasch ein grosser Reichthum von verschiedenen Pulverformen. Sie sehen hier die mannigfaltigsten Schiesswollpulver vor sich: neben den ursprünglichen Blättchen solche in Streifen, Fäden, Röhren etc., die verschiedenartigsten Gestaltungen, die nun für die jeweilige Waffe resp. den jeweiligen Laderaum richtig gewählt sein müssen, damit man die richtige Anfangszündung erziele. Die schöne Sammlung verdanke ich der Generaldirection der Köln-Rottweiler Pulverfabriken; sie giebt ein ziemlich vollständiges Bild der gegenwärtig gefertigten Pulverformen.

Als Gelatinirungsmittel für die Nitrocellulose dienen, wie erwähnt: eine Aether-Alkohol-Mischung oder Essigäther oder Aceton, flüchtige Flüssigkeiten, die nach der Formgebung aus dem Pulver so weit wie möglich wieder entfernt werden müssen. Die Wegschaffung dieser flüchtigen Antheile aus den gelatinirten Massen, ohne Schaden für das Pulver, ist nicht immer leicht.

Im Jahre 1888 lehrte aber dann wiederum Alfred Nobel[1]), dass man einen für viele Zwecke höchst werthvollen Pulvertyp herstellen kann, indem man die Gelatinirung der Nitrocellulose an Stelle der flüchtigen inactiven Lösungsmittel mit Nitroglycerin vornimmt, welches dann als wesentlicher Bestandtheil im fertigen Pulver verbleibt.

Derartige Pulver, welche man als »Nitroglycerinpulver« bezeichnet, erscheinen, was chemische Energie anlangt, als die vollkommensten Pulver. Ihre Masse hat eine grössere Verbrennungsgeschwindigkeit als die gelatinirte Nitrocellulose-Masse. Auch hinsichtlich der Gewichtsbeständigkeit bei der Lagerung verhalten sie sich günstig, da das Gelatinirungsmittel nicht derart flüchtig ist, dass seine Gegenwart zu Gewichtsverlusten durch Abdunsten desselben während normaler Aufbewahrung Veranlassung gäbe. Schwierigkeiten ergaben sich aus der bei nitroglycerinreichen Pulvern sehr hohen Verbrennungstempe-

1) Vergl. D. R.-P. 51471 [1889].

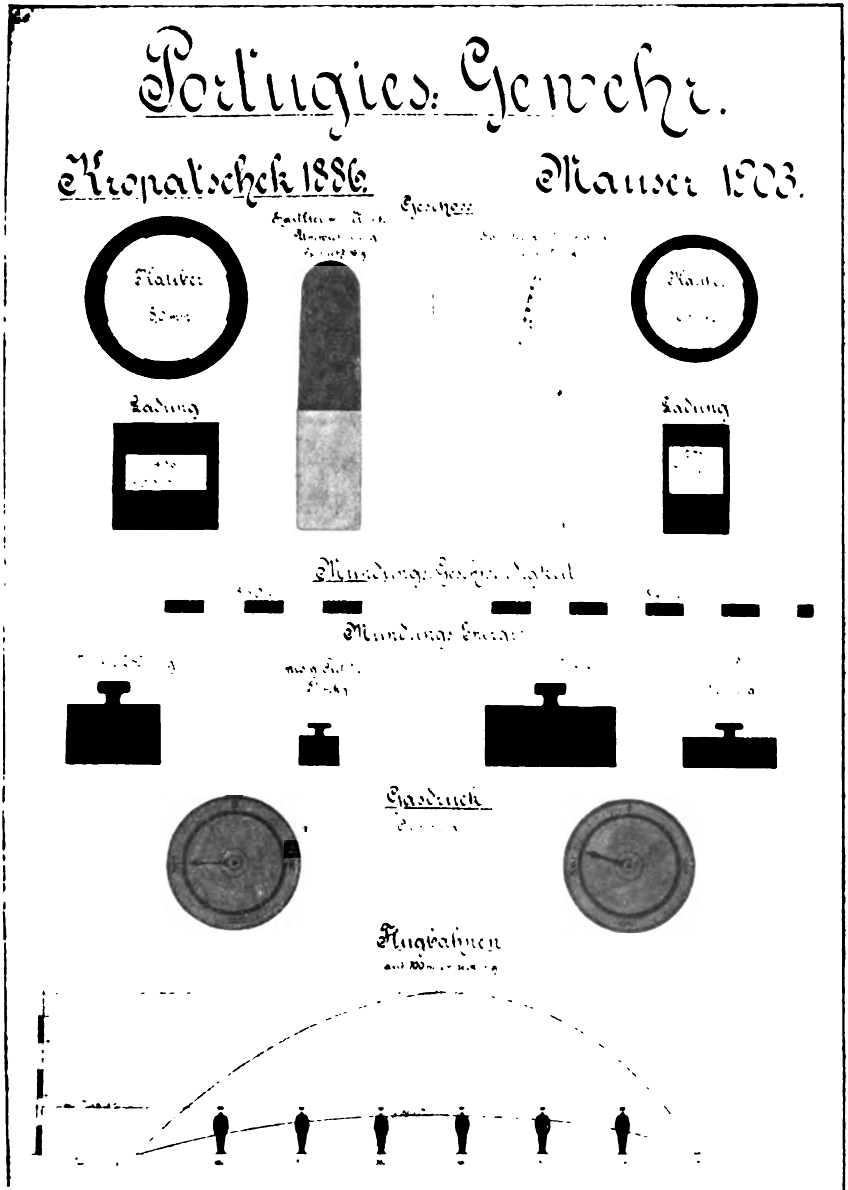


Tabelle 1.

Beilage zum Vortrage von W. Will.

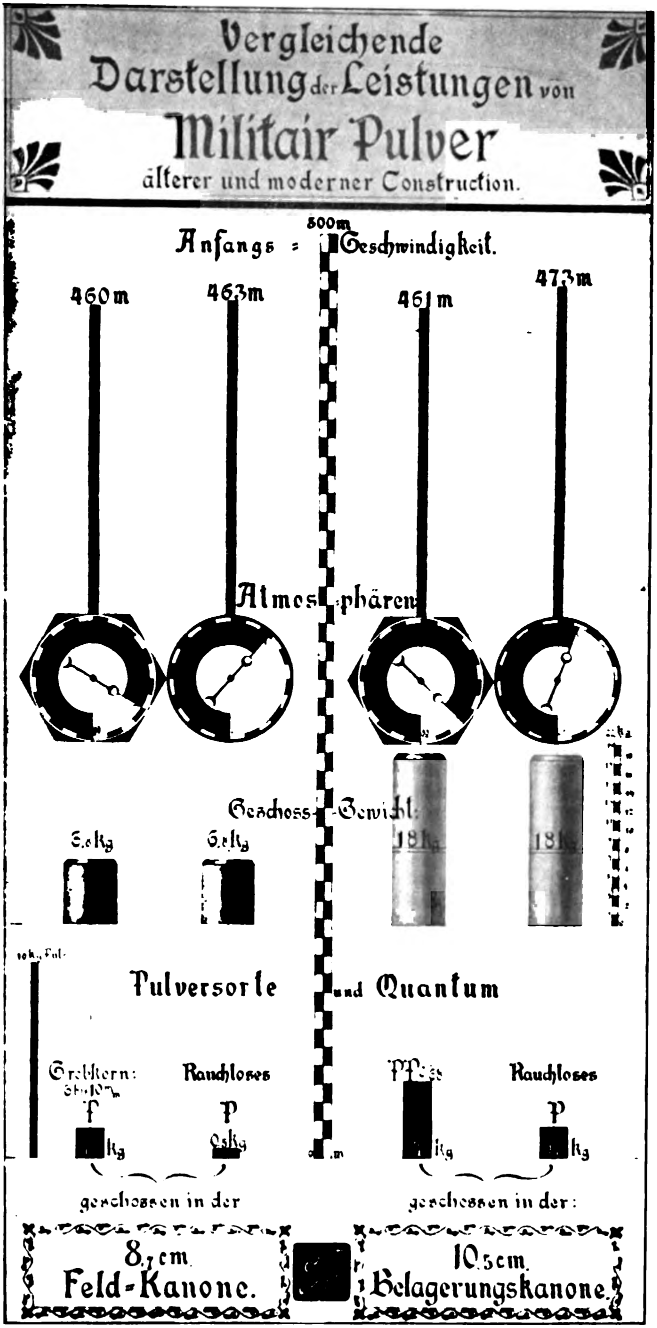
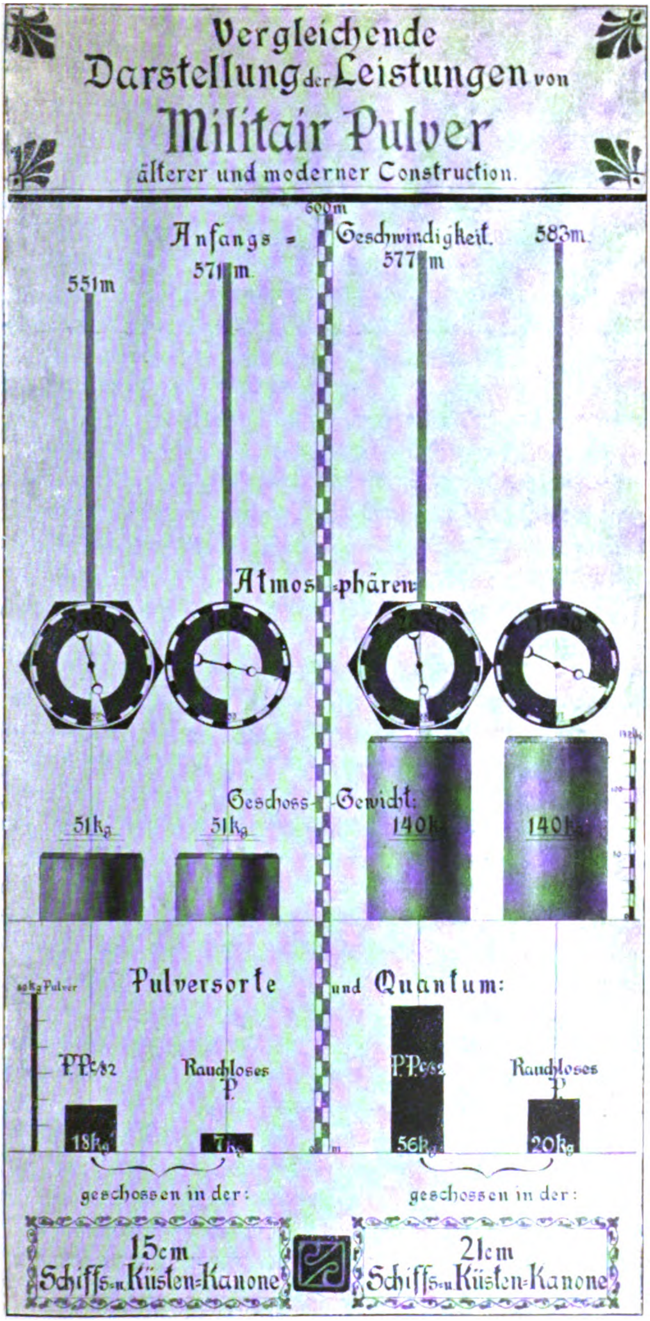

Vergleichende
Darstellung der Leistungen von
Militair Pulver
älterer und moderner Construction.
500m
Anfangs = Geschwindigkeit.
460m
463m
461m
473m
Atmosphären
Geschoss-Gewicht.
18kg
18kg
Pulversorte und Quantum
Rauchloses
P
Rauchloses
P
geschossen in der
geschossen in der:
8,7 cm
Feld-Kanone.
10,5 cm
Belagerungskanone.

Tabelle 2.



Vergleichende
Darstellung der Leistungen von
Militair Pulver
älterer und moderner Construction.
600m
Anfangs = Geschwindigkeit.
551m
571m
577m
583m
Atmosphären
Geschoss-Gewicht:
51kg
51kg
140kg
140kg
Pulversorte und Quantum:
P.P.c/82
Rauchloses P.
P.P.c/82
Rauchloses P.
18kg
7kg
56kg
20kg
geschossen in der:
geschossen in der:
15cm Schiffs- u. Küsten-Kanone
21cm Schiffs- u. Küsten-Kanone

Tabelle 3.

ratur, in Folge deren das Material der Waffen in unangenehmer Weise angegriffen wurde.

Solche Pulvertype werden repräsentirt durch den Nobel'schen Ballistit; ihm nachgebildet sind die englischen Cordite-Pulver.

M. H. In unserer Zeit, in welcher die gesammte kriegstüchtige männliche Jugend eines Volkes in der Handhabung der Feuerwaffen geschult wird, sind die Fortschritte, welche durch die angedeuteten Vervollkommnungen der Schiesspulver erreicht worden sind, fast Jedermann geläufig. Im Einzelnen darauf einzugehen, inwieweit sie unser Kriegswesen umgestaltet haben, liegt nicht im Rahmen meiner Ausführungen. Ich habe aber vor Ihnen verschiedene Tabellen[1]) aufgestellt (vergleiche die beigegebenen Tabellen 1—3), welche Ihnen an einigen Fällen ein Bild dieser Umwälzung in der ballistischen Leistung gegenüber der mit dem alten Schwarzpulver erreichten geben. Der Inhalt dieser Tafeln bedarf wohl keiner näheren Erläuterung. Sie ersehen aus ihnen, dass, was schon Schönbein von seinem neuen Treibmittel erhoffte, im weitesten Maasse eingetroffen ist. Der Besitz des neuen Pulvers sichert eine derartige Ueberlegenheit gegenüber nur mit Schwarzpulver ausgerüsteten Gegnern, dass er für die Frage der Existenzfähigkeit eines Staates ausschlaggebend ist. So hat sich denn auch die Neubewaffnung mit diesem Treibmittel in allen maassgebenden Culturstaaten in einer, ich kann wohl sagen, solchen Ueberstürzung vollzogen, dass nicht zu verwundern ist, dass, während die Fabrikation im Grossen schon voll im Gange war, sich überall eine ganze Reihe von Schwierigkeiten ergaben, die zwar nicht mehr zu einer Einstellung der Verwendung solcher Pulver führten — dazu waren die Vorteile, wie dargethan, zu gewaltige —, wohl aber mancherlei Sorgen und Mühen im Gefolge hatten. Die Fabrikanten rauchloser Pulver waren zunächst nicht auf Rosen gebettet, und auch jetzt ist noch manches zu lernen, bis dem, der auf diesem Gebiete verantwortlich ist, die Sorgen genommen sind.

Wir haben im Laufe dieser Darstellung mehrfach gesehen, wie in der Ausbildung der Verwendung der Nitroverbindungen für unsere Zwecke immer zwei grosse Hauptfragen neben einander herliefen, nämlich einerseits der Weg zur Erzielung genügender Haltbarkeit, Unveränderlichkeit und Sicherheit des Materials für die Handhabung, und andererseits die Mittel zur geregelten und zweckentsprechenden Auslösung der anscheinend kaum zu bändigenden Detonationswirkung.

Durch die Anwendung der gelatinirten und gesetzmässig geformten, nitrirten Cellulosen war das Hülfsmittel für die Lösung letzterer Auf-

[1]) Tab. 2 und 3 sind zuerst auf der Düsseldorfer Gewerbeausstellung 1902 in dem Pavillon der Köln-Rottweiler Pulverfabriken ausgestellt worden.

gabe in weitgehendem Maasse gefunden. Aber mit dem damit verknüpften Aufschwung der Fabrikation der Nitrocellulose tritt auch wieder die erste Frage in den Vordergrund.

Manche heftige Explosion, auch aus der neueren Zeit[1]), zeigte, dass hinsichtlich der Sicherheit der Herstellung der Nitrocellulose noch Vieles fehlte, und mancher Rückschlag in der Qualität des Sprengstoffs der gefertigten Waare zeigte, dass man die Natur des Treibmittels noch gründlich weitergehend studiren musste, um die nöthige Gleichmässigkeit und Leistungsfähigkeit des Fabrikats mit Sicherheit garantiren zu können. So ist denn bis in die neueste Zeit viel Mühe und Fleiss darauf verwendet worden, die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Nitrocellulose in ihrer Abhängigkeit von den Bedingungen der Darstellung gründlich kennen zu lernen.

Lassen Sie mich aus den umfangreichen Untersuchungen, die über das chemische Verhalten der nitrirten Cellulosen bekannt geworden sind, kurz die Resultate herausgreifen, welche für die Verwendung dieser Verbindungen für Schiess- und Spreng-Zwecke von Bedeutung sind.

Schon seit dem Jahre 1847 weiss man, dass man bei der Nitrirung der Cellulose Verbindungen mit wechselndem Stickstoffgehalt erhalten kann, je nach der Concentration der angewandten Säuren, und dass gewisse stickstoffärmere Producte löslich sind in Aether-Alkohol.

In der Literatur ist noch meist die Annahme verbreitet, dass mit allmählicher Aenderung der Nitrirungsbedingungen eine sprunghafte Aenderung des Stickstoffgehalts bei der Nitrirung der Cellulose eintritt, was rechtfertige, Di-, Tri-, Tetra- etc. -Nitrocellulosen zu unterscheiden[2]), und so hat man sich vielfach bemüht, solche bestimmten einheitlichen Nitrirungsstufen zu isoliren. Mit wachsendem Umfang des untersuchten Materials hat man indess gefunden, dass eine Discontinuität im Gange des Nitrirungsprocesses bezüglich des Nitrirungsgrades nicht statt hat. Schon die Untersuchungen von Bruley[3]) aus dem Jahre 1895 zeigen dies zweifellos. Seit dieser Zeit aber ist das Material für die Beurtheilung der Beziehungen zwischen den Nitrirbedingungen einerseits, und den Eigenschaften des Products andererseits noch weitgehend vervollkommnet[4]). Man hat sorgfältig den Einfluss einer Aenderung der Nitrirsäure im Wassergehalt oder im Verhältniss

---

[1]) Z. B. die von Toulon 1899.

[2]) Eder, diese Berichte **13**, 169 ff. [1880]; daselbst Literatur, betr. analytisches Material. Vieille, Mém. d. poudres et salp. **11**, 212.

[3]) Mém. d. poudres et salp. **8**, 131.

[4]) Vergl. auch Guttmann, Chem. Zeitschr. **1**, 124 ff.

der Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft auf alle die für die Pulverfabrication erheblichen Eigenschaften der Nitrocellulose, wie den Stickstoffgehalt, die Löslichkeit in Aether-Alkohol, die Viscosität der Lösungen und die Fähigkeit, mit Nitroglycerin haltbare Gemische zu bilden. Man weiss, dass von hervorragender Bedeutung gerade der Wassergehalt der Nitrirsäure ist, mit dessen Wachsthum der Stickstoffgehalt gesetzmässig, wenn auch keineswegs einfach proportional abnimmt. Die Löslichkeit nimmt ebenso gesetzmässig, aber auch in eigenartiger Function, die der des Stickstoffgehalts nicht parallel geht, mit dem Wassergehalt der Säure zu. Man kennt Producte von gleichem Stickstoffgehalt und sehr verschiedener Löslichkeit und umgekehrt. Die Tabellen[1]), welche Sie hier vor sich sehen, habe ich einer Arbeit von Lunge und Bebie[2]) entnommen; sie mögen ein Beispiel für die Ermittelungen geben. Sie finden in der Abscisse den Wassergehalt, in der Ordinate bei Tabelle 4 den Stickstoffgehalt, bei Tabelle 5 die Löslichkeit in Aether-Alkohol in Procenten verzeichnet. Aehnliche Beziehungen liessen sich aus den publicirten Arbeiten[3]) noch viel weitgehender aber aus dem in der einschlägigen Industrie bekannten Material ergänzen.

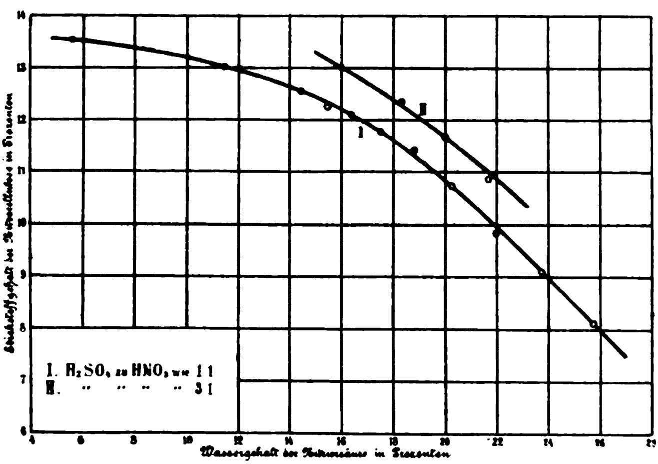


Tabelle 4.

[1]) Tabellen 4 und 5.

[2]) W. Will, Mittheilungen der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Heft 2 und 3; vergl. auch Zeitschr. für anorgan. Chem. 1901, Heft 30 und 31. G. Lunge und J. Bebie, Zeitschr. für angew. Chem. 1901, 483 ff.

[3]) Bruley, Sur la fabrication des cotons nitrés. Mémorial des poudres et salp. 8, 111. Lunge und Bebie, loc. cit. Kisnemsky, Art Journ. 1897, No. 8 (russisch), Mém. d. poudres et salp. 10, 64.

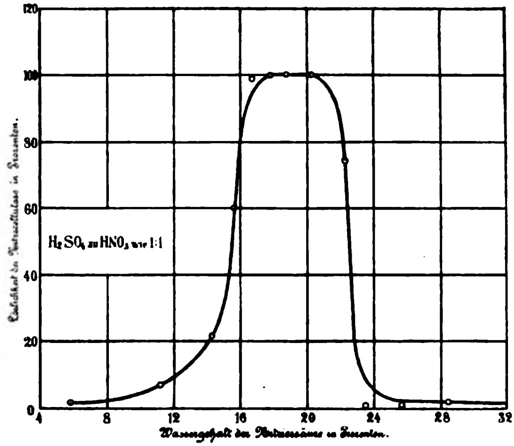


Tabelle 5.

Entgegen den noch in der Literatur vielfach sich findenden Angaben ist festgestellt, dass die Schwefelsäure nicht nur als wasserentziehendes Mittel in dem Sinne einer Erhöhung des Stickstoffgehalts wirkt, sondern dass sie die Beschaffenheit der Cellulosenitrate auch in Bezug auf Löslichkeit und Viscosität in einer von der Aenderung des Schwefelsäuregehalts abhängigen, aber nicht der Aenderung im Stickstoffgehalt parallel gehenden Weise beeinflusst.

Inwieweit das Verhältniss von Säuremenge zur angewandten Cellulose von Einfluss ist, ist klarer erkannt, seit man berücksichtigt, dass nicht die Concentration der Ausgangssäure, sondern die während der Nitrirung unter Wasseraufnahme sich einstellende Concentration dieser Säure ausschlaggebend für die Natur des entstehenden Nitrirguts ist, vorausgesetzt, dass man die Nitrirung, wie erforderlich, um ein gleichmässiges Product zu erzielen, bis zum Eintritt des chemischen Gleichgewichts durchführt.

Alle diese Erkenntnisse aber sind von erheblicher praktischer Bedeutung, denn die Verwerthung der Nitrocellulose richtet sich nicht allein nach dem Stickstoffgehalt, der natürlich möglichst hoch sein muss, wenn man ein möglichst energiekräftiges Material haben will. Die Brauchbarkeit zur Pulverfertigung verlangt eine gewisse Löslichkeit in Aether-Alkohol zur Erzeugung der Gelatine, sie verlangt ferner eine gewisse Zähigkeit der Lösung (Viscosität), damit die Gelatine in dünne, elastische Blättchen oder in zähe, haltbare Röhren auswalzbar oder auspressbar sei.

Aber neben diesen Ansprüchen, welche noch nach mannigfacher Richtung hin ergänzt werden könnten, zumal wenn die so wichtige Frage einer ökonomischen Arbeit mit berücksichtigt wird, steht dann

noch ganz besonders im Vordergrund die Anforderung, welche man hinsichtlich der Haltbarkeit der nitrirten Körper gegenüber der Möglichkeit einer Selbstzersetzung oder auch nur Veränderlichkeit des Materials während der Lagerung unter normalen Bedingungen stellen muss. Auch auf diesem Gebiete haben neuere Untersuchungen erhebliche Fortschritte gezeitigt.

Die Reinigungsmethoden von Lenk und Abel gingen darauf hinaus, die Nitrocellulose bloss durch Waschen gründlich von anhaftender Säure zu befreien und dann etwa noch durch Behandlung mit einem alkalisch reagirenden Agens geringe Spuren noch vorhandener oder etwa sich noch bildender Säure zu neutralisiren. Wir wissen heute, dass solche Mittel nicht genügen, wenigstens nicht für alle Arten von Nitrocellulose.

Es ist schon aus dem Jahre 1846 bekannt, dass man Schiesswolle längere Zeit mit Wasser kochen, sie auf diese Weise vollends auswaschen und reinigen kann, ohne dass sie ihre explosiven Eigenschaften verliert. Man scheint aber doch lange Zeit in der Schiesswollfabrikation mindestens zweifelhaft gewesen zu sein, ob ein langandauerndes Kochen für Erzielung einer haltbaren Schiesswolle von Vortheil sei. Mit der Vervollkommnung der Prüfungsmethoden hat man dann schon seit einer Reihe von Jahren eingesehen, dass durch blosse Behandlung mit kalten Wäschen eine hinreichende Haltbarkeit bei vielen Nitrocellulosen nicht erreichbar ist, dass vielmehr eine tiefergreifende Reinigungsarbeit durch andauerndes Kochen nicht zu umgehen ist. Offenbar werden hierdurch weniger haltbare Antheile der Nitrocellulosen allmählich in wasserlösliche Verbindungen übergeführt und so entfernt.

Die neueren Erfahrungen aber, ich beziehe mich auf Arbeiten aus der Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, über welche ich Ihnen vor einiger Zeit hier berichtet habe, zeigen nun[1]), dass die Nitrocellulose je nach der Zusammensetzung der Nitrirsäuren, welche bei ihrer Darstellung verwendet werden, einer sehr verschiedenen Reinigungsarbeit, also z. B. sehr verschiedener Kochdauer bedürfen, um den grösstmöglichen Stabilitätsgrad zu erreichen. Diese Reinigungsarbeit steht in einem ganz gesetzmässigen Zusammenhang zur Concentration der Nitrirsäure u. a. Solche Untersuchungen haben dann auch dazu geführt, sichere Kriterien zu finden für die Beurtheilung des Stabilitätsgrades der Nitrocellulosen. Hatte man bis dahin die Stabilität beurtheilt nach der Zeitdauer, welche erforderlich war, bis unter bestimmten Bedingungen, also Erwärmung auf eine bestimmte höhere Temperatur, die ersten minimalen Spuren einer Zer-

---

[1]) vergl. a. Lunge, l. c.

setzung des Nitrocellulosematerials beobachtet werden konnten, oder nach dem Gewichtsverlust, welchen die Schiesswollen nach einer gewissen Erhitzungszeit erlitten, so beobachtete man nun den Gang der Zersetzung, also den Fortschritt einer Zersetzung unter bestimmten Arbeitsbedingungen in der Zeiteinheit, während eines längeren Zeitintervalls. So wurde gefunden, dass gerade die Gleichmässigkeit der Zersetzung ein Charakteristicum ist für eine gut stabilisirte Nitrocellulose. Weiter wurde gefunden, dass für jede, einer bestimmten Concentration der Nitrirsäure entsprechende, reine Nitrocellulose eine bestimmte Abspaltungsconstante existirt, d. h. dass sie in der Zeiteinheit unter den festgesetzten Versuchsbedingungen stets die gleiche Menge Stickstoff abspaltet, welche für den grösstmöglichen Stabilitätsgrad dieses Nitroproducts charakteristisch ist.

Schiesswollen, welche derart gereinigt waren, dass sie die ihrem grössten Reinigungsgrad entsprechende Abspaltungsconstante zeigten, sind mehrfach bei Temperaturen bis 135° so lange, bis sie auf $^{2}/_{3}$ ihres Gewichts abgenommen hatten, erhitzt worden, ohne dass jemals eine Neigung zu plötzlicher Zersetzung hätte wahrgenommen werden können. Sie sind Jahre lang unter ungünstigen Bedingungen aufbewahrt worden, ohne dass sich die Abspaltungsconstante irgendwie verringert hatte. Solche Haltbarkeit und Gleichmässigkeit zeigen früher hergestellte Wollen nicht.

Ich habe hier, dank der Liebenswürdigkeit der Dynamit-Aktien-Gesellschaft, vormals Alfred Nobel & Co., eine Nitrocellulose von Lenk, welche einer älteren Fertigung, etwa aus den 60er Jahren, entstammt. Es war zu vermuthen, dass solche Nitrocellulosen, welche hergestellt sind bei mehrmaligem Gebrauch desselben Nitrirbades unter Anwendung der sogenannten Nachnitrirung, ohne jedesmalige Neueinstellung der Säure und ohne Kenntniss der erforderlichen Reinigungsarbeit, nebeneinander Antheile von sehr wechselnder Stabilität enthalten würden. Der Versuch hat in der That ergeben, dass in derselben Masse neben Antheilen von bester Beschaffenheit und durchaus zuverlässiger Haltbarkeit sich Antheile beigemengt finden, welche durchaus nicht die Kriterien eines sicher haltbaren Productes geben.

Die nachstehenden Curven[1]) veranschaulichen die Resultate der Untersuchung. In der Abscisse sind die Zeiten der Erhitzung, in der Ordinate die Mengen abgespaltenen Stickstoffs in Milligrammen wiedergegeben. Sie sehen, wie verschieden sich die Abspaltungen dreier derselben Flasche entnommener Proben der Lenk'schen Wolle verhalten.

[1]) Tabelle 6, S. 291.

Ich habe auch in Faversham im Jahre 1846 dargestellte Schiesswolle untersuchen können, welche über 40 Jahre lang nach der Explosion der ersten Schiesswollfabrik in der Erde gelegen hat. Ich verdanke die kleine Probe, die ich Ihnen hier vorzeigen kann, der Güte Sir Frederic Abel's. Sie ist noch vollständig sprengkräftig und bemerkenswerth stabil.

Im Bernouillanum in Basel wird auch noch Schiesswolle von Schönbein in einer grossen Pappschachtel vorgezeigt. Diese soll nun ganz stabil sein. Aber wie ich höre, ist auch ihr Stickstoff bis auf den der Bruns'schen Verbandwatte herabgegangen; auch soll ihre Menge nie weniger werden, trotzdem schon mancher Verehrer Schönbein's eine Probe davon zum Andenken mitgenommen haben soll. Darin verhält sie sich also ganz wie der berühmte Tintenklecks auf der Wartburg.

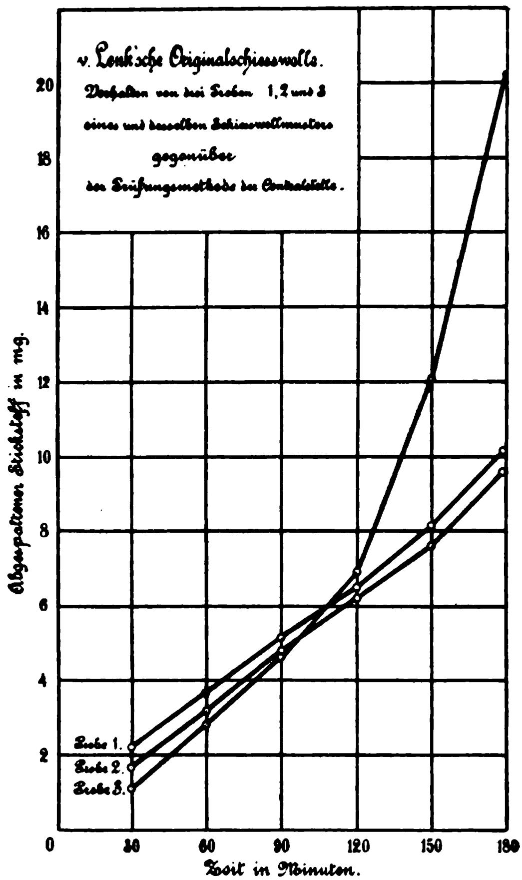


Tabelle 6.

Aber bei Sprengstoffen, die in Ausstellungen oder vor grösserem Publicum gezeigt werden sollen, sind solche Präparate mitunter zweckmässig und erlaubt. Ich wenigstens darf mich darüber nicht aufhalten, sonst könnte mich einer der Herren dieser Versammlung auf die schöne Munition für die grossen Kanonen aufmerksam machen, die ich hierneben aufgestellt habe, die man auch wohl nicht allzugenau auf ihre Echtheit prüfen darf. Alles andere Pulver hier ist aber wirklich echt, und deshalb bitte ich die Herren, welche die Proben

etwa nachher näher besichtigen wollen, sie entsprechend vorsichtig zu behandeln.

M. H. Nach allem, was ich Ihnen hier vorgetragen habe, kann man wohl sagen, dass man seit Lenk und Abel erhebliche Fortschritte in der Herstellung haltbarer Nitrocellulosen gemacht hat, und dass heute die Fertigung einer unter normalen Bedingungen lagerbeständigen Schiesswolle genügend gewährleistet werden kann. Hinsichtlich der Stabilisirung des Nitroglycerins sind Schwierigkeiten bisher nicht beobachtet worden. Naturgemäss schliesst sich hier die Frage an, ob damit auch ohne weiteres die Erzielung genügend haltbarer Schiesspulver aus diesen Materialien gegeben ist.

Die Maassnahmen zur Umwandelung des Nitrocellulosebreis in gelatinirte Pulver sind so einfacher Art, dass auf den ersten Blick diese Frage scheint bejaht werden zu müssen. Zunächst wird die Nitrocellulose mit dem Gelatinirungsmittel, also einer neutralen Flüssigkeit, gemischt. Dies kann heute schon ohne vorheriges Trocknen geschehen, seitdem man gelernt hat, das Wasser durch Alkohol zu verdrängen oder im Falle der Nitroglyceringelatinirung die Mischung in wässriger Suspension nach dem vortrefflichen Verfahren von Lundholm und Sayers vorzunehmen[1]). Dann wird durch ein Knetverfahren innig gemischt und hierauf die Masse in Walzen gedichtet und geschnitten oder auch mittels hydraulischer Pressen unter Anwendung geeigneter Matrizen geformt. Schliesslich wird bei einer Temperatur, welche die reine Nitrocellulose ohne Schaden aushält, getrocknet.

Trotz alledem sind Fälle beobachtet worden, in welchen aus ganz stabilen Nitrocellulosen nicht ebenso haltbare Pulver erhalten wurden. Bei näherer Betrachtung erkennt man auch eine Reihe von Ursachen, durch welche lose Nitrocellulose kaum schädlich beeinflusst wird, die aber auf die Haltbarkeit gelatinirter Pulver ungünstig einwirken können.

Wird z. B. durch die Gegenwart einer Verunreinigung irgend einer Art eine geringe Zersetzung innerhalb der gelatinirten Masse eingeleitet, etwa wie sie in dem von Simon Thomas auf dem letzten Congress für angewandte Chemie als Folge der Verunreinigung eines Nitroglycerinpulvers durch einen eisernen Nagel nachgewiesen wurde, dann kann die Reactionswärme ebenso wie die Zersetzungsproducte aus der Gelatine nicht entweichen, und die Reaction vermag sich weiter zu steigern. Bei loser Schiesswolle würde eine solche locale Anhäufung die weitergehende Zersetzung fördernder Momente nicht in gleichem Grade eintreten können. Ausgeschlossen ist auch nicht, dass sich gewisse Zersetzungsproducte der Gelatinirungsflüssigkeiten, wie sie unter dem Einfluss von Luft, Licht und Feuchtigkeit entstehen,

[1]) D. R.-P. No. 53296 (12. 9. 89).

wie Aether- oder Aceton-Superoxyde oder ähnliche ungünstig bemerkbar machen können. Hier ist noch ein Feld für weitere chemische Forschung, durch dessen Ausbau vereinzelte Beobachtungen ungenügender Haltbarkeit von gelatinirten Pulvern erklärt und die Mittel zur Abhülfe geliefert werden dürften. In Bezug auf Gefahrlosigkeit der Herstellung und Handhabung haben die Nitrocellulosepulver unbestreitbare Vorzüge vor dem Schwarzpulver. —

Schiesswolle und Nitroglycerin haben entsprechend ihrer Bedeutung für die Sprengtechnik den Hauptantheil der mir zur Verfügung stehenden Zeit in Anspruch genommen. So muss ich mich nun bezüglich der übrigen Gebiete der Sprengtechnik sehr kurz fassen.

So gross auch die Zahl der auf dem Gebiete der organischen Chemie aufgefundenen explosionsfähigen Substanzen ist, für die Sprengtechnik hat die Mehrzahl keine Bedeutung gewonnen. Vor allem sind all' die organischen Superoxyde, die Azokörper, die Acetylenverbindungen, theils zu empfindlich, theils zu theuer, um irgend für diese Technik in Betracht zu kommen. Die Hoffnungen, welche man in die Verwendung der Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen gesetzt hat, haben sich bis jetzt in keiner Weise erfüllt.

Auch die als Oxyliquit bezeichneten Mischungen von flüssiger Luft mit verbrennlichen Körpern haben eine über das Versuchsstadium hinausgehende Verwendung noch nicht erfahren. Den Chloratsprengstoffen und Perchloratsprengstoffen, die seit Berthollet nie ganz ausser Acht gelassen wurden, wird neuerdings wieder mehr Aufmerksamkeit geschenkt, seitdem das chlorsaure Kalium nun so billig auf elektrischem Wege gewonnen wird. Abzuwarten ist, wie die sogenannten Aluminiumsprengstoffe — Sprengstoffe, bei welchen die Wirkung und Zündfähigkeit durch Zusatz feingepulverten Aluminiums erhöht werden soll — sich einführen werden.

Wichtig geworden sind aber eine Reihe von an sich relativ sehr unempfindlichen Nitroverbindungen, deren Sprengkraft überhaupt erst mit Hülfe der Methode der Initialzündung mit Knallsalzen nach Alfred Nobel erkannt und ausgewerthet werden konnte. Hier hat die Arbeit von Hermann Sprengel bahnbrechend gewirkt. Dieser hat im Jahre 1873[1]) gezeigt, dass eine sehr grosse Reihe von Mischungen sauerstoffreicher Verbindungen mit verbrennlichen Körpern durch eine Sprengkapsel zu kräftiger Detonation gebracht werden. Dahin gehören Gemenge von organischen Substanzen aller Art, wie Kohlenwasserstoffe, deren Nitroproducte, Nitrophenole u. a. mit Salpetersäure oder, wenn man feste Sprengstoffe erhalten will, Kuchen aus

[1]) On a new Class of Explosives which are not explosive during their Manufacture, Storage and Transport, Journ. Chem. Soc. 25, 796 [1873].

chlorsaurem Kalium, welche mit organischen Flüssigkeiten, wie Nitrobenzol, Schwefelkohlenstoff, Petroleum getränkt sind, endlich Ammoniaksalpetermischungen mit Pulver etc. In dieser Arbeit ist auch zuerst gezeigt, dass die Pikrinsäure unter dem Einfluss einer Knallquecksilber-Initialzündung sich als mächtiger Sprengstoff erweist.

Der Weiterausbau dieser Sprengel'schen Mittheilung hat nach zwei Seiten werthvolle Früchte gezeitigt. Einerseits hat die Pikrinsäure, bis dahin nur für Farbzwecke hergestellt, als Sprengstoff grosse Bedeutung erlangt[1]). Die Einfachheit der Reindarstellung, die grosse Unempfindlichkeit gegen Stoss und Schlag, wie gegen gewöhnliche Zündung neben der gewaltigen Energie, welche man mit einer Sprengkapsel beliebig auslösen kann, lassen sie für Sprengzwecke der Militärtechnik als besonders geeignet erscheinen. Sie wird heute in Hunderttausenden von Kilogrammen hierfür im Grossbetriebe dargestellt und hat vielfach die wasserhaltige Schiesswolle auf diesem Gebiete verdrängt. Zu ihrer Darstellung[2]) dient noch immer die Nitrirung der Phenolsulfosäure, wenn auch schon andere Wege, wie die Herstellung aus Chlorbenzol durch Nitrirung, Ersatz des Chlors durch Hydroxyl[3]) und nochmalige Nitrirung als gangbar nachgewiesen sind. Neben Pikrinsäure haben die verwandt wirkenden Nitroverbindungen, wie namentlich Trinitrotoluol und die nitrirten Kresole, technische Bedeutung erlangt. Viel wichtiger aber noch hat sich der Ausbau der Sprengel'schen Arbeiten auf dem Gebiete der als Sicherheitssprengstoffe bezeichneten Explosivstoffe entwickelt. Sprengel hat für seine Sprengstoffmischungen geltend gemacht, dass sie eine grosse Sicherheit der Handhabung böten, da auf einfache Weise, z. B. durch Aufsaugen des flüssigen, organischen Körpers im Chloratwürfel erst am Ort des Verbrauches, die Bildung des Sprengstoffs bewerkstelligt werden könne. Dies Princip der Herstellung der Sprengstoffe vor Ort hat sich nicht eingeführt, trotz der anscheinend einfachen Methode Sprengel's, wenn es auch in einigen Fällen, so bei der Hellgate-Sprengung im New Yorker Hafen, mit Vortheil in Anwendung gekommen ist.

Wohl aber ergab sich, dass viele der nach Sprengel's Vorschlägen herstellbaren Sprengstoffmischungen, so namentlich die Mischungen mit Ammoniaksalpeter, sowohl in Folge ihrer Schwerentzündlichkeit gegen Stoss und Schlag, als auch noch nach einer

[1]) Turpin, D. R.-P. 38734 vom 12. Januar 1886.

[2]) Häusermann, Sprengstoffe und Zündwaaren 1894, 36.

[3]) Mittheilung von Prof. Lepsius aus der Chemischen Fabrik Griesheim a/M.

anderen Richtung hin, grössere Sicherheit im Bergwerks-Sprengbetrieb boten.

Der Sprengbetrieb in Kohlengruben verlangte mit dem Wachsthum der Förderung und mit dem Vorrücken des Abbaus in grössere Tiefen immer zahlreichere Opfer an Menschenleben in Folge von Schlagwetter oder Kohlenstaubexplosionen, welche grösstentheils durch die Sprengstoffe zur Zündung kamen[1]). Ein völliges Verzichten auf die Sprengarbeit in solchen Bergwerken ist bislang ausgeschlossen. So wurde man darauf hingewiesen, zu prüfen, ob es nicht möglich sei, die Gefahren durch Anwendung Wetter nicht zündender Sprengstoffe zu beseitigen oder wenigstens zu verringern. Diese wichtige Aufgabe wurde, nachdem man ihr wiederholt, sowohl privatim, wie von Staatswegen, näher getreten war, vom Jahre 1877 an in eingehendster Weise von einer Reihe staatlicher Commissionen studirt.

Zunächst erschien eine günstige Lösung der Frage wenig aussichtsvoll. Die Schlagwetter haben eine Entzündungstemperatur von 600—700°. Die Sprengstoffe aber erzeugen Gase von einer Explosionstemperatur von mindestens 1400°. Aber das eingehendere praktische Studium hat doch schliesslich ganz hervorragende Erfolge ergeben.

Gestützt auf die Arbeiten von Mallard und Le Chatelier hat die französische Prüfungscommission[2]) auf die Bedeutung der Explosionstemperatur eines Sprengstoffs für die Beurtheilung seiner Zündfähigkeit für Schlagwetter und auf den Einfluss der Thatsache, dass eine gewisse Zeit zur Zündung der Schlagwetter durch den explodirenden Sprengstoff erforderlich ist, aufmerksam gemacht und die Wirkung eines Zusatzes von Ammoniaksalpeter zu Dynamiten aller Art zur Verminderung der Schlagwettergefahr empfohlen. Schwarzpulver,

[1]) In den Jahren 1880—1889 beträgt die Zahl der Opfer, welche auf Entzündung von Schlagwettern durch Anwendung von Explosivstoffen zurückzuführen ist, 90 pCt. der bei Minenexplosionen Verunglückten.

[2]) Franz. Commission, eingesetzt durch Gesetz vom 26. März 1877,
engl. » » » » » 12. Februar 1879,
belg. » » » » » 28. Juni 1879,
sächs. » » » » » 11. Januar 1880,
preuss. » » » » » 18. October 1880,
» » 20. April 1881,
österr. » » » » » 15. Juli 1885.

Vergl. Hauptbericht der preussischen Schlagwettercommission von Haslacher 1887. Annales des Mines 1888 u. 1889, S. 209, p. G. Chesnau. Haton de la Goupilliere, Ber. d. franz. Schlagwettercommission, Annales des Mines 1880. Fr. Abel, Journ. of. the soc. of Arts, 20. November 1885. Le Chatelier, le grisou.

überhaupt Sprengstoffe von hoher Verbrennungswärme und nicht zu kurzer Verbrennungsdauer, erwiesen sich als besonders gefährlich. Winkhaus[1]) hat die Methode der Beurtheilung der Schlagwettersicherheit nach der Ladegrösse, also der Gewichtsmenge des Sprengstoffs, welche mindestens vorhanden sein muss, damit Zündung eintritt, experimentell durchgeführt. Wichtiges Material zur Frage, welche Bedeutung die Brisanz der Sprengstoffe, die Wirkung der Compression der Schlagwettergase u. a. für die Sicherheit gegen Zündung in Kohlengruben haben, verdankt man weiter vor allen den Mittheilungen von Heise[2]), denen die schönen Arbeiten von Watteyne[3]) auf diesem Gebiete folgten. Erwähnt werden müssen die Versuche, die Explosionstemperatur der Sprengstoffe zu vermindern durch vorgelegte Wasserpatronen[4]), nassen Moosbesatz u. ähnl., die Settlesche Wasserpatrone, die Grisoutite, die sogen. Wetterdynamite von Emil Müller[5]), enthaltend Zusätze von krystallwasserhaltigen Salzen, wie sie dann nachher auch von Bergrath Lohmann[6]) studirt wurden.

Bei all diesen Sprengstoffen liegt die Idee zu Grunde, die Explosionswärme herabzudrücken durch die Wärmeentziehung, welche das Verdunsten des Wassers während der Explosion bewirkt, sei es, dass dasselbe in flüssiger Form oder in Form hydratwasserreicher, fester Verbindungen zugegeben war. Thatsächlich erwies es sich als möglich, mit solchen Sprengmitteln auch in Schlagwetterluft innerhalb gewisser Grenzen ohne Zündung zu sprengen.

Mehr Erfolg aber noch hatten die Ammoniaksalpeter-Sicherheitssprengstoffe, Mischungen von Ammoniaksalpeter mit organischen Nitroverbindungen oder Kohlenwasserstoffen etc. und neben ihnen auch ammoniaksalpeterfreie nitroglycerinhaltige Gemische von hervorragender Sicherheit gegen Schlagwetterzündung wie z. B. die Kohlencarbonite.

Solche Sprengstoffe sind etwa seit dem Jahre 1887 im Handel, und ihre Production hat sich etwa seit dem Jahre 1889 gewaltig entwickelt, nachdem von Seiten der Regierungen die Anwendung, vor-

[1]) Glückauf, 1895 u. 1896 etc.

[2]) Vergl. Glückauf, 1898, 1899 u. A.

[3]) Emploi des Explosives dans les mines de Houille de Belgique 1896—1903, Annales des mines de Belgique, Bd. IV, V, VII etc. Bulletin de l'Industrie minerale 1901.

[4]) Macnab, Vortrag in d. Manchester Geolog. Soc., November 1880.

[5]) Müller, belg. Pat. Nr. 78865; vergl. auch vom 13. September 1887. Engl. Pat. Nr. 12424 vom 13. September 1887.

[6]) Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen 1887 und 1888; vergl. auch die Arbeiten von Bergrath Meyer.

allem des Schwarzpulvers, theilweise auch der nitroglycerinreichen Dynamite in Kohlengruben verboten ist. Man hat mit diesen Sicherheitssprengstoffen die Katastrophen nicht beseitigt, aber man hat die Gefahren der Sprengarbeit ganz wesentlich vermindert, wie die sorgfältige Statistik auf diesem Gebiete zweifellos darthut[1]). So ging die Zahl der in Belgien nur durch Schlagwetterzündungen bei Anwendung von Sprengstoffen getöteten Arbeiter trotz erheblich wachsender Förderung der Minenarbeit in den Jahren 1890—1899 zurück auf 23 pCt. der Opfer in den Jahren 1880—1889.

Ferner habe ich aus einer statistischen Zusammenstellung über die Zahl der Schlagwetteruntersuchungen in Preussen ersehen, dass, trotzdem die Förderung von

52,8 Millionen Tonnen (1885) auf
72,6 » » (1895) gestiegen ist,

also in der Zeit, in welche die Einführung der Sicherheitssprengstoffe fällt, die Zahl der Explosionen von 100 auf 72,2 zurückgegangen und die Förderung, auf je einen Todesfall berechnet, von

539600 Tonnen auf
1100000 » gestiegen ist.

Verhältnissmässig noch günstiger sind die Zahlen für 1900 und 1901[2]). Solche Erfolge erwecken das Vertrauen auf weiteren Fortschritt. So ist die Frage der Prüfung und Verbesserung der Schlagwettersicherheit ein Gebiet, auf welchem eifrig weitergearbeitet wird[3]). Hervorzuheben sind hier noch die Untersuchungen von Siersch über die Flammenphotographie, die schönen Arbeiten von General Hess, besonders über die Stauchwirkung der Explosionsgase und die von Hrn. Bichel veröffentlichten Versuche über Explosionsgeschwindigkeiten, die Flammendauer der Sprengstoffe u. a. mehr. Dass Erfolge bei diesen Bestrebungen nur erlangt werden können, wenn man nicht allein die Natur der Sprengstoffe, sondern gleich sorgfältig die Initialzündung überwacht, ist selbstverständlich. Durch eine unsichere Zündung, die etwa nöthig wird durch Anwendung zu unempfindlicher Sprengstoffe, wird natürlich auch wieder die Schlagwettersicherheit in Frage gestellt, und so sind Bedingungen, wie die Art des Besatzes des Bohrlochs, die Möglichkeit einer Funkenbildung beim Schuss und Weiteres von erheblicher Bedeutung.

---

[1]) Emploi des Explosives dans les mines de Houille de Belgique, statistique comparat. p. V. Watteyne und L. Denoel, 1899 und 1900.

[2]) Priv. Mittheilung von Professor Heise.

[3]) Vergl. Hess, Mittheilungen des techn. Militär-Comités, Glückauf, No. 13, 1900; Bichel, Untersuchungsmethoden für Sprengstoffe, Zeitschr. für Berg-, Hütten- und Salinen-Wesen, 1902. Photographie im Dienste der Sprengtechnik, Oester. Zeitschr. f. Berg- u. Hütten-Wesen, 44, 4 [1896].

In meinen heutigen Ausführungen konnte ich dies Gebiet nur streifen. Hier ist noch mancher schöne Erfolg zu erwarten und reicher Segen in der Sicherung der schweren Arbeit, der wir die Förderung der im Erdinnern in Form von Kohle aufgesammelten Energie verdanken.

---

46. A. Müther: und B. Tollens. Ueber die Producte der Hydrolyse von Seetang (Fucus), Laminaria und Carragheen-Moos[1]).

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Die Veranlassung zu dieser Arbeit war ausser dem Wunsch der näheren Erforschung der Eigenschaften der Fucose, welche von Günther und Tollens[2]) vor längerer Zeit aus Seetang, sowie von Widtsoe und Tollens aus Traganth hergestellt worden ist, und welche als Hydrolysationsproduct anderer Seegewächse ebenfalls entstehen konnte, besonders auch das Bestreben, über die Ursachen der Entstehung der Fucusols, welches bekanntlich nach den fast gleichzeitig erschienenen Mittheilungen von Bieler und Tollens[4]), Maquenne[5]), sowie Oliveri und Peratoner[6]) ein Gemenge von Furfurol und Methylfurfurol ist, näheren Aufschluss zu gewinnen.

Das Methylfurfurol entsteht bekanntlich aus dem Fucosan des Seetangs, d. h. der Muttersubstanz der Fucose; aber der Stoff, welcher das Furfurol liefert, war unbekannt, obgleich es als sehr wahrscheinlich betrachtet werden konnte, dass der Seetang neben dem Fucosan, also einem Methyl-Pentosan, auch ein Pentosan enthält, welches beim Destilliren mit Säuren nach der Gleichung

$$\underset{\text{Pentosan}}{C_5H_8O_4} = \underset{\text{Furfurol}}{C_5H_4O_2} + 2\,H_2O$$

zerfällt.

---

[1]) Aus der Göttinger Dissertation von Dr. A. Müther 1903, s. a. Zeitschr. d. Ver. d. Deutsch. Zucker-Ind.

[2]) Diese Berichte 23, 1753 u. 2585 [1890], Ann. d. Chem. 271, 86.

[3]) Diese Berichte 33, 132 [1900].

[4]) Diese Berichte 22, 3062 [1889], Ann. d. Chem. 253. 111.

[5]) Compt. rend. 109, 571, 603. [6]) Gazz. chim. ital. 19, 663.

I. Untersuchung des Seetangs (Fucusarten).

1) Auffindung von Mannit.

Je 1 kg uns von der Biologischen Station in Helgoland verschafften Seetangs wurden nach dem Zerschneiden und dem Säubern von Steinen mit 2-procentiger Schwefelsäure übergossen.

Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit abgepresst, mit magnesiumfreiem Calciumcarbonat gesättigt, vom Gyps abfiltrirt und im Vacuum eingedampft.

Aus dem Syrup schied 80-procentiger Alkohol grosse Mengen von unorganischen Salzen ab, doch wurden Letztere selbst durch Zusatz von stärkerem Alkohol nur unvollständig entfernt, sodass die wieder erhaltenen Syrupe nichts Krystallinisches abschieden.

Wir setzten deshalb, um die vorhandenen Salze in schwerer in Alkohol lösliche Sulfate zu verwandeln, etwas Schwefelsäure zu der Lösung der Syrupe in 96-proc. Alkohol, filtrirten, entfernten den Ueberschuss der Schwefelsäure mit Bleicarbonat, das Blei mit Schwefelwasserstoff und erhielten aus den so gereinigten Syrupen schliesslich nach längerem Stehen nadelförmige Krystalle, welche sich als Mannit erwiesen.

$C_6H_{14}O_6$.	Ber. C 39.53.	H 7.76.
	Gef. » 39.39, 38.89,	» 7.46, 7.79.

Die Polarisation war kaum merklich links. Mit Benzaldehyd und sog. 50-procentiger Schwefelsäure erhielten wir Meunier's Mannit-Tribenzal von 213–214° Schmp. Ein aus Mannit anderer Herkunft dargestelltes Tribenzal zeigte denselben Schmelzpunkt; Meunier dagegen giebt 207° an.

2) Darstellung von Fucose. Auffindung von (wenig) Arabinose und von *d*-Galactose.

Der mit 2-procentiger Schwefelsäure extrahirte Seetang wurde durch 8-stündiges Erhitzen im Wasserbade mit der 6-fachen Menge 5-procentiger Schwefelsäure hydrolysirt. Die Entsäuerung der abgepressten Flüssigkeit mit Calciumcarbonat, das Eindampfen, die mehrfache Behandlung der Syrupe mit Alkohol geschah wie gewöhnlich.

Aus den gereinigten Syrupen wurde das Fucosehydrazon, welches nach mehrmaligem Krystallisiren bei 170—173° schmolz, mit Phenylhydrazin gefällt, und lieferte nach dem Zersetzen mit Benzaldehyd krystallisirte Fucose, von welcher aus $2^1/_2$ kg Fucus 14 g gewonnen wurden.

Aus den vom Hydrazon abgesogenen Flüssigkeiten entfernten wir den Ueberschuss an Phenylhydrazin durch Fällen mit Formaldehyd, Filtriren und nachfolgendes Ausschütteln mit Aether. Die mit Blut-

kohle behandelte und wieder eingedunstete Flüssigkeit lieferte keine Krystalle. Sie gab mit 2 g des von Neuberg[1]) als Fällungsmittel für Arabinose empfohlenen Diphenylhydrazins ein bei 196—198° schmelzendes Hydrazon[2]), und aus diesem wurde nach der Zersetzung mit Formaldehyd etwas Fucose erhalten.

Als wir beim Verarbeiten einer anderen Portion Fucus unsere Aufmerksamkeit auf die beim Umkrystallisiren des Fucose-Phenylhydrazons erhaltenen, leichter in Alkohol löslichen Antheile desselben richteten, gelang es uns, durch Eindunsten der Flüssigkeiten und passendes Krystallisiren ca. 2 g eines bei 155—157° ziemlich constant schmelzenden Phenylhydrazons zu bekommen, welches nach der Zersetzung mit Formaldehyd[3]) einen Syrup lieferte, der nach nochmaligem Behandeln mit Alkohol nach langem Stehen und dem Impfen mit einer Spur Arabinose Krystalle abschied, welche das Aussehen der Arabinose besassen.

Der theilweise auskrystallisirte Syrup gab die Farben- und Spectral-Reactionen der Pentosen mit Salzsäure und Phloroglucin sowie Naphtoresorcin[4]).

Eine Polarisation des Restes des Syrups ergab starke Rechtsdrehung, welche bei Annahme von 50 pCt. der polarisirenden Substanz im Syrup $[\alpha]_D = + 62.8^0$ betrug und sich am besten durch die Gegenwart von viel Arabinose ($[a]_D = + 104^0$) und weniger Fucose ($[\alpha_D = - 74^0$) in dem Syrup erklärt.

Ein anderes Mal versuchten wir, in dem Filtrate vom Fucose-Phenylhydrazon mittelst der Reaction mit Brom und Cadmiumcarbonat Xylose nachzuweisen, jedoch ohne Erfolg. Nach diesen Untersuchungen sind im Fucus Pentosane (und zwar mit grosser Wahrscheinlichkeit Araban) enthalten, und diese liefern das im Fucusol enthaltene Furfurol. Freilich ist nur sehr wenig Arabinose erhalten worden, doch mag dies durch die Schwierigkeit der Abscheidung erklärt werden, und vielleicht sind im Seetange auch andere Pentosen (Lyxose, Ribose etc.) oder auch Glucuronsäure vorhanden, deren Abscheidung bekanntlich sehr schwierig ist.

Im Fucus ist ferner Galactan vorhanden, denn wir erhielten, als wir die vom Fucose-Phenylhydrazon, welches aus 2½ kg Fucus

[1]) Diese Berichte 33, 2253 [1900].

[2]) Fucose-Di-Phenyl-Hydrazon schmilzt bei 198° (s. folg. Abh.).

[3]) Ruff und Ollendorf, diese Berichte 32, 3234 [1899].

[4]) Das Naphtoresorcin (welches wie Resorcin, Phloroglucin, Orcin die Hydroxyle in Meta-Stellung zu einander enthält) ist, wie Tollens vor kurzem fand, ein zur Unterscheidung von Zuckerarten brauchbares Farben-Reagens. Näheres wird bald mitgetheilt werden.

gewonnen war, abgesogene Flüssigkeit mit 15 g Methyl-phenyl-hydrazin und 10 g Essigsäure 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmten, 8 g eines bei 164—166° schmelzenden unreinen Methyl-phenyl-hydrazons, und aus diesem durch Zerlegung mit Formaldehyd, neben anderen Stoffen und nicht ohne Schwierigkeit, einen in mikroskopischen Nadeln krystallisirten Zucker von $[\alpha]_D = +72.1^0$, welcher beim Oxydiren mit Salpetersäure fast $^3/_4$ seines Gewichts an Schleimsäure lieferte, und welcher folglich fast reine *d*-Galactose war.

II. Untersuchung der Laminaria.

1. Nachweis von Mannit.

Die von uns verarbeitete Laminaria digitata haben wir aus Helgoland erhalten. Sie besass den weisslichen Anflug, welchen Stenhouse[1]) beschrieben und untersucht hat, und wir können bestätigen, dass in diesem krystallinischen Anflug Mannit vorhanden ist, denn aus 10 g des abgekratzten Stoffes gelang es uns, Mannit-Nadeln von 166° Schmp. und aus diesen das Mannit-Tribenzal vom richtigen Schmelzpunkt zu gewinnen.

2. Hydrolyse. Auffindung von Fucose.

$1^1/_2$ kg der zerschnittenen Laminaria wurden, um Salze etc. zu entfernen, mit $1^1/_2$-procentiger Schwefelsäure 24 Stunden lang in der Kälte digerirt.

Aus der abgepressten Flüssigkeit erhielten wir nach dem Sättigen mit Calciumcarbonat durch Eindampfen etc. etwa 300 g Salze, aber es war uns nicht möglich, Zuckerarten oder Aehnliches zu gewinnen.

Die mit Schwefelsäure und dann noch einige Male mit Wasser digerirte und abgepresste Laminaria wurde darauf mit 375 g concentrirter Schwefelsäure und 7 L Wasser, also mit ca. 5-procentiger Schwefelsäure, 8 Stunden im Wasserbade gekocht.

Die abgepresste, mit Calciumcarbonat entsäuerte, eingedunstete und mit Alkohol von Salzen und Gummistoffen (s. u.) befreite Flüssigkeit schied Nadeln von Mannit aus (Schmp. 166°, Bildung von Tribenzal), und aus der vom Mannit abgesogenen Flüssigkeit fällte Phenylhydrazin ein zuerst bei 151—154° und nach dem Umkrystallisiren bei 171—172° schmelzendes Hydrazon aus, welches nach dem Zersetzen mit Benzaldehyd ohne Schwierigkeit Fucose mit $[\alpha]_D = -75.7^0$ lieferte.

Aus der vom Fucose-Phenylhydrazon abgesogenen Flüssigkeit fällte Diphenylhydrazin etwas eines bei 197—198° schmel-

[1]) Ann. d. Chem. 51, 349.

zenden Hydrazons, also noch etwas Fucose-Diphenylhydrazon, und auch aus dem oben angeführten, durch Alkohol gefällten Gemenge von Salz und Gummistoffen gelang es, durch Fällung mit Phenylhydrazin noch etwas Fucose-Hydrazon zu gewinnen.

Als eine andere Portion Laminaria nach der Vorschrift von R. W. Bauer [1]) hydrolysirt wurde, erhielten wir Mannit und ein bei 204° schmelzendes Phenylosazon (Glykosazon).

III. Untersuchung von Carragheen-Moos.

Aus dem Carragheen-Moos haben Hädecke, R. Bauer und Tollens [2]) bei der Hydrolyse eine recht kleine Menge Galactose erhalten, und aus der Leichtigkeit, mit welcher Bente [3]) aus dieser Alge durch Kochen mit Schwefelsäure Lävulinsäure erhielt, war zu schliessen, dass in dem Carragheen-Moose Lävulose-Gruppen (d. h. wohl Lävulan oder Fructosan) vorhanden sind, welche bei sehr vorsichtiger Hydrolyse Lävulose (Fructose) liefern, beim stärkeren Erhitzen mit Säure aber die Zersetzungsproducte der Fructose, d. h. Lävulinsäure etc., geben müssen.

Ferner spricht für die Existenz von Fructose in den Producten der Hydrolyse die schöne Röthung, welche mit heisser, schwacher Salzsäure hergestellte Auszüge des Mooses beim Erwärmen mit Salzsäure und Resorcin zeigen.

1. Voruntersuchungen.

Einige Voruntersuchungen des Mooses auf Kohlenhydratgruppen gaben folgende Resultate:

a) 2 g des Mooses gaben beim Destilliren mit Salzsäure von 1.06 specifischem Gewicht Flüssigkeiten, welche mit Anilinacetat nur schwache Furfurolröthung, wohl aber mit Salzsäure und Resorcin, sowie mit Salzsäure und Phloroglucin eine rothe Farbenreaction und besondere Spectralreaction [4]) zeigten, — Pentosan ist also im Carragheen-Moos kaum vorhanden.

b) 5 g Carragheen-Moos wurden auf die Weise, welche Gans und Tollens [5]) zu dem Nachweis von Glucose (Dextrose) und Galactose in der Raffinose führte, mit 30 ccm Salpetersäure von 1.15 spec. Gewicht eingedampft. Der Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst, mit trocknem Kaliumcarbonat heiss bis zu stark alkalischer Reaction versetzt und dann mit Eisessig stark angesäuert.

[1]) Diese Berichte 22, 618 [1889]. [2]) Ann. d. Chem. 238, 302.
[3]) Diese Berichte 8, 417 [1875]; 9, 1158 [1876].
[4]) Siehe die Dissertation.
[5]) Ann. d. Chem. 249, 224. Diese Berichte 21. 2148 [1888].

Aus dem gefällten Gemenge von saurem zuckersaurem und schleimsaurem Kalium wurde das Erstere mit warmem Wasser gelöst, und diese abfiltrirte Lösung gab mit Silbernitrat zuckersaures Silber. (Ber. Ag 50.92. Gef. Ag 50.92, 48.86.)

Glucosegruppen (oder Aehnliches wie Gulosan etc.) sind also im Carragheen-Moos neben Galactan, Fructosan (wahrscheinlich) und wenig Pentosan vorhanden.

Aus dem in Wasser nicht gelösten Antheile wurde mit Salpetersäure Schleimsäure von 213—215° Schmp. erhalten, und zwar aus 5 g Carragheen-Moos ein Mal 7.09 pCt. und ein anderes Mal 10.54 pCt.

2. Hydrolyse des Carragheen-Mooses.

a) Auffindung von Mannit.

Zur Hydrolyse wandten wir das zerschnittene, von Staub etc. durch Absieben und Aussuchen möglichst gereinigte Moos ohne vorheriges Extrahiren mit schwacher Schwefelsäure an, weil das Aufschwellen und theilweise Lösen der Drogue in wässrigen Flüssigkeiten eine solche Vorreinigung nicht zulässt.

b) Auffindung von Hydroxyl-methyl-furfurol.

1 kg Carragheen-Moos, 80 g Schwefelsäure, 4 L Wasser lieferten nach 5-stündigem Kochen im Wasserbade und dem üblichen Verarbeiten der Flüssigkeit einen Syrup, aus welchem mit 30 g Phenylhydrazin ein nach dem Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol bei 140—141° schmelzendes Hydrazon erhalten wurde.

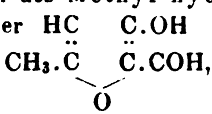
Die Zusammensetzung desselben war $C_{12}H_{12}N_2O_2$.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$.	Ber.	C 66.67,	H 5.56,	N 12.96.
	Gef.	» 65.76, 66.20, 66.57,	» 5.58, 5.65, 5.49,	» 12.91.

Dies stimmt zu der Formel des Hydroxyl-methyl-furfurols, jenes Zwischenproductes, $C_6H_6O_3$, zwischen Fructose und Lävulinsäure, welches Lintner, Düll [1]) und Kiermayer [2]) aus Inulin, d. h. der Muttersubstanz der Fructose, durch Einwirkung von Oxalsäure dargestellt haben, und es besitzt das Product folglich die Formel:

$$C_6H_4O_2 : N_2H . C_6H_5,$$

d. h. es ist das Phenylhydrazon des Methyl-hydroxyl-furfurols, $C_6H_3O_3$, oder



welches die obigen Autoren Oxy-methyl-furfurol nennen.

---

[1]) Chemiker-Ztg. 19, 166, 216. Diese Berichte 28, Ref. 243 [1895].

[2]) Chemiker-Ztg. 19, 1003. Diese Berichte 28, Ref. 786 [1895].

Wir haben versucht, aus diesem Hydrazon das »Oxy-methyl-furfurol« zu gewinnen, doch ohne Erfolg, denn es gelang uns nicht, nach dem Zerlegen des Hydrazons durch Erhitzen mit Benzaldehyd oder Formaldehyd, aus den Zersetzungsflüssigkeiten reine derartige Stoffe zu gewinnen.

Beim oftmaligen Verreiben von aus Carragheen-Moos neu hergestellten Syrupen mit Essigester im Mörser, Abgiessen und Verdunstenlassen der abgegossenen Essigester-Auszüge erhielten wir jedoch eine kleine Menge einer gelblichen Flüssigkeit, welche nach dem Lösen in Wasser die folgenden Reactionen des Methyl-hydroxyl-furfurols gab:

a) mit Anilinacetat: ziegelrothe Reaction (Düll giebt »rothe« Reaction an);

b) mit Jod und Natron: Jodoformgeruch und Trübung (die Kryställchen sind nicht Sechsecke oder Blumengebilde, sondern Nädelchen);

c) mit dem gleichen Volumen Salzsäure und etwas Phloroglucin: zinnoberrothe Flüssigkeit und rothe Fällung;

d) mit Salzsäure und Resorcin: schön rothe Färbung;

e) mit essigsaurem Phenylhydrazin: ölige, bald krystallinisch werdende Fällung; nach dem Umkrystallisiren war der Schmelzpunkt 138—139°.

Da wir somit Hydroxyl-methyl-furfurol erhalten haben, da diese Substanz aus Fructose entsteht, und da auch noch manches Andere, wie oben erwähnt, für die Gegenwart von Fructose-Gruppen in dem Carragheen-Moos spricht, so glauben wir, dass die Gegenwart dieser Gruppen in dem Moose so weit bewiesen ist, wie es ohne Abscheidung der Fructose in Substanz möglich ist[1]).

b) Schwache Hydrolyse.

Um eine Zersetzung der bei der Hydrolyse gebildeten Fructose möglichst zu vermeiden, erhitzten wir bei einem anderen Versuch nur kürzere Zeit mit schwacher Säure.

670 g Carragheen-Moos, 82 g concentrirte Schwefelsäure, 4200 ccm Wasser geben bei 1½-stündigem Kochen im Wasserbade, nach dem Abpressen, Entsäuern, Eindampfen, Lösen der Syrupe in Alkohol etc. beim Zusetzen von Phenylhydrazin das nach dem Umkrystallisiren bei 139—140° schmelzende Hydrazon des Hydroxyl-methyl-

[1]) Man könnte auch an Sorbose denken, welche die Farbenreactionen der Fructose giebt, und aus welcher ebenfalls Hydroxyl-Methyl-Furfurol dargestellt ist, doch ist Sorbose bis jetzt nicht ohne biologische Oxydation aus Vegetabilien abgeschieden.

furfurols, und aus den von diesem abgesogenen Flüssigkeiten fiel beim Kochen ein zuerst ölartiges, dann mit Alkohol beim Zerrühren erstarrendes Product aus, welches nach 2-maligem Umkrystallisiren bei 239—240° schmolz und 14.89 pCt. Stickstoff enthielt.

c) Auffindung von *d*-Galactose.

Die von Hädicke und Tollens schon in kleiner Menge aus Carragheen-Moos erhaltene Galactose haben auch wir abgeschieden.

In den vom Hydroxyl-methyl-furfurol-hydrazon abgesogenen Flüssigkeiten bringen sowohl Benzyl-phenyl-hydrazin als auch Methyl-phenyl-hydrazin neue Fällungen hervor.

Das Benzyl-phenyl-hydrazon schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 189—190° wie das betreffende Derivat der *d*-Galactose; es enthielt 9.45 pCt. Stickstoff (ber. 9.89 pCt.) und besass keine bemerkbare Drehung.

Das Methyl-phenyl-hydrazon schmolz nach mehrfachem Umkrystallisiren aus einem Gemenge von Alkohol, Pyridin und Wasser bei 189—190° [1]). Es wurde mit Formaldehyd, Alkohol und etwas Pyridin zersetzt, was ziemlich schwierig vor sich ging. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Oel gab nach dem Reinigen mit Aether und Blutkohle einen Syrup und hieraus Krystalle, welche sich als *d*-Galactose erwiesen, denn sie zeigten $[\alpha]_D = +78.9^0$, und sie gaben beim Oxydiren mit Salpetersäure nach der Vorschrift von Kent und Tollens [2]) 77.7 pCt. ihres Gewichts an bei 213—214° schmelzender Schleimsäure.

Im Carragheen-Moos ist also Galactan vorhanden und neben diesen »Galactose-Gruppen« sind »Fructose-Gruppen« und »Glucose-Gruppen« mit so grosser Wahrscheinlichkeit, wie es durch die beschriebenen Reactionen möglich ist, nachgewiesen.

---

[1]) Da das Methyl-phenyl-hydrazon der Galactose nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein bei 180° schmilzt (Rec. d. trav. d. P.-B. 15, 225), stellte Hr. Dr. Müther dasselbe mit reiner *d*-Galactose her und fand denselben Schmelzpunkt wie oben, nämlich 190°. Aehnliches fand Votoček (s. das soeben erschienene Heft dieser Berichte 36, 4373 [1903]), d. h. 187—188°.

[2]) Ann. d. Chem. 227, 227. — Diese Berichte 17, 668 [1884].

47. A. Müther und B. Tollens: Ueber die Fucose und die Fuconsäure und die Vergleichung der Eigenschaften derselben mit den von Votoček für die Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

I. Ueber einige Phenylhydrazin-Derivate der Fucose[1]).

1. Fucose-Diphenylhydrazon, $C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5)_2$.

Es schied sich allmählich in schönen, weissen, mikroskopischen Nädelchen ab, als wir 3 g Fucose, 20 ccm Wasser, 3.4 g Diphenylhydrazin und einige Tropfen Pyridin mit so viel 96-procentigem Alkohol, dass die Mischung klar wurde, zerrührten. Nach dem Umkrystallisiren aus 95—96-procentigem Alkohol zeigten die Nadeln den constanten Schmp. 198°.

$C_{18}H_{22}N_2O_4$. Ber. C 65.39, H 6.72, N 8.47.
Gef. » 65.82, 65.39, » 6.73, 6.59, » 8.46, 8.46.

Das Hydrazon ist in Wasser und in Aether fast oder ganz unlöslich, schwer in verdünntem Alkohol und leichter in 96-procentigem Alkohol löslich.

2. Fucose-Methyl-phenyl-hydrazon, $C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5).CH_3$.

Dies Hydrazon schied sich allmählich in schönen, weissen Nädelchen ab, als 3 g Fucose, 20 ccm Wasser, 2.8 g Methyl-phenylhydrazin und so viel 96-procentiger Alkohol, wie zur Klärung erforderlich war, 10 Minuten lang unter Umrühren auf dem Wasserbade gelinde erhitzt worden waren. Der Schmelzpunkt lag zuerst bei 163—164° und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser mit Alkohol bei 177°.

$C_{13}H_{20}N_2O_4$.
Ber. C 58.15, H 7.58, N 10.47.
Gef. » 59.59[2]), 59.01, 59.12, » 6.66, 7.50, 7.52, » 10.57, 10.45.

Das Methyl-phenyl-hydrazon ist dem Diphenylhydrazon im allgemeinen ähnlich, doch ist es den Lösungsmitteln leichter zugänglich als jenes.

0.381 g drehten, in Pyridin zu 20 ccm gelöst, im 200 mm-Rohr des Quarzkeilapparates 0.4 Skalentheile nach rechts, also $[\alpha]_D = +3.6°$.

[1]) Aus der Göttinger Dissertation von Dr. A. Müther. 1903.

[2]) Woher der geringe Ueberschuss an Kohlenstoff kommt, wissen wir nicht.

3. Fucose-Benzyl-phenyl-hydrazon, $C_6H_{12}O_4:N_2(C_6H_5).C_7H_7$.

Es schied sich aus 3 g Fucose, 20 ccm Wasser, 2.8 g Benzyl-phenyl-hydrazin und etwas Alkohol nach 10 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade über Nacht in gelblichen, bei 161° schmelzenden Flocken aus.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz das weiss gewordene Präparat bei 172—173°.

$C_{19}H_{24}N_2O_4$.	Ber.	C 66.22,	H 7.04,	N 8.14.
	Gef.	» 66.67, 66.73, 65.96,	» 7.52, 7.89, 7.40,	» 8.14.

Das Hydrazon ist dem Methyl-phenyl-hydrazon in seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnlich. $[\alpha]_D = +9.1°$.

4. Versuche zur Darstellung von Fucose-Phenylosazon.

Nach den mit Günther[1]) ausgeführten Versuchen des Einen von uns liefert die Fucose ein bei 158—159° schmelzendes Osazon; die der Fucose optisch isomere Rhodeose (s. folg. Abth.) Votoček's giebt dagegen ein bei 170—172° schmelzendes Osazon.

Um näheren Aufschluss über diese Differenz zu gewinnen, haben wir gesucht, das Fucose-Osazon nach E. Fischer's allgemeiner Vorschrift wiederherzustellen, indem wir 2 g Fucose, 4 g salzsaures Phenylhydrazin, 6 g essigsaures Natrium und 40 ccm Wasser im Wasserbade erhitzten.

Wir erhielten in der That einen gelben Niederschlag, der nach dem Waschen mit 80-procentigem Alkohol citronengelb wurde und bei 155—156° schmolz; beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurde die Farbe jedoch stets heller, der Schmelzpunkt stieg auf 165—166°, 169—170°, und schliesslich wurde ein fast weisses, körniges, unter dem Mikroskop aus Nadeln und rundlichen Theilen bestehendes Product erhalten, welches bei 165—166° schmolz.

Wie die Analyse zeigte, war dies nicht das gewünschte Phenylosazon, sondern das Phenylhydrazon der Fucose:

$C_{12}H_{18}N_2O_4$.	Ber.	C 56.19,	H 7.88,	N 10.95.
	Gef.	» 56.07,	» 8.28,	» 10.93, 10.90.

Nach nochmaligem Umkrystallisiren besass es auch den Schmp. 170—171° des Fucose-Phenylhydrazons.

Beim Erwärmen der Fucose mit Phenylhydrazinacetat hat sich also ein bei 155—156° schmelzendes Rohproduct gebildet, und nach dem Reinigen ist das Hydrazon gewonnen worden. (Die Annahme, dass das ersterhaltene, bei 156° schmelzende Product das reine Osazon gewesen sei, und dass sich dies beim Umkrystalli-

siren in das Hydrazon umgewandelt habe, scheint nicht wahrscheinlich [1].)

II. Ueber die Fuconsäure.

1. Darstellung der Fuconsäure.

16 g Fucose, 20 g Wasser und 32 g Brom wurden in einem in kaltem Wasser stehenden, mit Kork und Steigrohr versehenen Kolben gemischt; am folgenden Tage wurde bis zum Verschwinden des flüssigen Broms geschüttelt, 1½ Stunden im Wasserbade erwärmt, dann der Inhalt des Kolbens in einer Schale unter Rühren erwärmt, nach einiger Zeit verdünnt und durch vorher mit Wasser fein zerriebenes Bleicarbonat (Bleiweiss) gesättigt.

Aus der vom Bromblei abgesogenen Flüssigkeit wurden Bromreste durch Silberoxyd und Silberüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernt.

Die mit Blutkohle entfärbte Flüssigkeit wurde nun mit Baryumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei sich fast sofort das schwer lösliche Baryumsalz abschied. Die Mutterlaugen lieferten beim Eindampfen noch etwas desselben. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisiren aus sehr viel kochendem Wasser. (Analysen s. u.)

Die freie Säure wurde durch Kochen von 14 g des Baryumsalzes mit Wasser und der erforderlichen Schwefelsäure, wobei die von Tollens häufig benutzte Tüpfelmethode in Anwendung kam, dargestellt.

Die zum Syrup eingedunsteten Flüssigkeiten krystallisirten über Schwefelsäure innerhalb 12 Stunden.

Das auf Thon abgetrocknete Product schmolz zuerst bei 93°, nach wiederholtem Umkrystallisiren jedoch bei 106—107°.

Die Analyse gab die Zahlen des Fuconsäure-Lactons.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.12, H 6.23.
Gef. » 44.43, » 6.41,

und eine Titrirung bestätigte die Lacton-Natur der Substanz, denn 0.5345 g erforderten zur Neutralisation in der Kälte 1.5 ccm und in der Wärme 11.2 ccm, d. h. so viel normirte Kalilauge, wie 9.82 ccm ⅓-Normalkalilauge entspricht, während 9.9 ccm die berechnete Menge ist.

I. 0.328 g des Lactons drehten in Wasser zu 20 ccm gelöst im 200 mm-Rohr des Quarzkeil-Apparates 6.8 Skalentheile nach rechts.

II. 0.6588 g drehten auf dieselbe Weise 14.9 Skalentheile.

Aus I folgt $(\alpha)_D = + 71.7^0$, aus II folgt $(\alpha)_D = + 78.3^0$.

---

[1]) Sobald ich wieder in den Besitz genügender Mengen Fucose gelangt sein werde, denke ich die Sache näher zu prüfen. T.

2. Salze und Phenylhydrazid der Fuconsäure.

a) Fuconsaures Kalium, $C_6H_{11}O_6.K + 1^1/_2 H_2O$.

Die beim Titriren der Fuconsäure erhaltene Flüssigkeit schied nach dem Eindunsten, zuletzt über Schwefelsäure, lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln ab, welche auf Thon getrocknet wurden.

Ber. K 15.95, H_2O 11.05.
Gef. » 16.04, » 9.79.

b) Fuconsaures Baryum, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba$.

Bereitung s. o. Weisse, glänzende Rhomben-Täfelchen; schwer in Wasser löslich, denn die bei 15° gesättigte Lösung liess beim Eindunsten nur 0.53 pCt. ihres Gewichtes an Salz zurück; an dieser Lösung war keine Drehung zu bemerken.

Ber. C 29.05, H 4.48, Ba 27.72.
Gef. » 27.73, 28.08, » 4.91, 5.09, » 27.60, 27.72, 27.66, 27.28.

c) Fuconsaures Strontium, $(C_6H_{11}O_6)_2Sr$.

Aus dem Fuconsäure-Lacton, Wasser und etwas überschüssigem Strontiumhydroxyd wurde dieses Salz durch Erhitzen, dann Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Verdunsten dargestellt. Es bildet farblose, glänzende, viereckige Täfelchen und ist schwer in Wasser löslich.

Ber. Sr 19.67. Gef. Sr 19.66.

d) Fuconsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca + 5H_2O$.

Es wurde wie das Strontiumsalz dargestellt und bildet schwer lösliche Nädelchen.

Ber. Ca 8.21, H_2O 18.45.
Gef. » 8.15, 8.23, » 17.67, 17.90.

e) Fuconsäure-Phenylhydrazid, $C_6H_{11}O_5.N_2H_2.C_6H_5$.

Nach E. Fischer's Vorschrift[1]) wurden 1 g Fuconsäure-Lacton, 1 g Phenylhydrazin, 1 g Essigsäure und 25 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Nach $^1/_2$ Stunde begann eine Ausscheidung, und nach $1^1/_2$ Stunden schien sie beendigt zu sein.

Das mit Wasser und Alkohol ausgewaschene Product schmolz bei 208—210°, und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser mit Blutkohle schmolzen die farblosen, viereckigen Blättchen des Hydrazids bei 203—204°.

Ber. N 10.39. Gef. N 10.50.

---

[1]) Diese Berichte 22, 2728 [1889].

III. Ueber die Vergleichung der Eigenschaften von Fucose und Fuconsäure mit den von Votoček[1]) für Rhodeose und Rhodeonsäure angegebenen.

Beim Zusammenstellen der Eigenschaften der oben genannten Stoffe sieht man, dass (ausser der entgegengesetzten Drehung des polarisirten Lichtes) nur eine einzige Differenz vorhanden ist.

1. Vergleichung von Fucose und Rhodeose[2]).

	$[\alpha]_D$	Schmelzpunkte: Phenylosazon	Phenylhydrazon	Methylphenylhydrazon	Benzylphenylhydrazon	Diphenylhydrazon	p-Bromphenylhydrazon
Fucose (Müther und Tollens)	— 73 — 75°	158—159° [3])	170—172°	177°	172—173°	198°	181 - 184° [5])
Rhodeose (Votoček	+ 73 — 75.2°	176.5° [4])	172° [4])	174°	178—179°	199°	184°

2. Vergleichung von Fuconsäure und Rhodeonsäure.

	Lactone Schmp.	Lactone $[\alpha]_D$	Zusammensetzung der Salze mit: Ba	Sr	Ca	K	Hydrazid Schmp.
Fuconsäure (Müther und Tollens). . .	106—107°	+73.0 - + 78.3°	$(C_6H_{11}O_6)_2Ba$	$(C_6H_{11}O_6)_2Sr$	$(C_6H_{11}O_6)_2Ca$	$C_6H_{11}O_6K + 1\frac{1}{2} H_2O$	203—204°
Rhodeonsäure (Votoček) . .	105.5°	—76.3—69.4°	do. Eigenschaften gleich	—	—	do.	—

[1]) Chem. Centralblatt **1900**, I, 803; **1901**, I, 1042; **1902**, II, 1361. Verschiedene Sonder-Abdrücke aus den Sitzungsberichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Prag in tschechischer Sprache mit französischem Resumé. Bericht der Versuchs-Station f. Zuckerindustrie in Prag **1902**, 62. Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **27**, 26 (October 1902).

[2]) Siehe auch Votoček's Zusammenstellung, Zeitschr. f. Zuckerindustrie in Böhmen **1902**, 26.

[3]) Siehe Günther und Tollens, Ann. d. Chem. **271**, 91; diese Berichte **23**, 2585 [1890]; Bieler und Tollens, Ann. d. Chem. **258**, 128.

[4]) Nach brieflicher Mittheilung von E. Votoček an Tollens sind von ihm neuerdings diese Schmelzpunkte gefunden worden, in den citirten Abhandlungen sind sie etwas niedriger angegeben.

[5]) Widtsoe und Tollens, diese Berichte **33**, 139 [1900].

Man sieht aus den obigen Zahlen, dass die Uebereinstimmung der Eigenschaften von Fucose und Rhodeose, sowie von Fuconsäure und Rhodeonsäure sehr gross ist. Die optischen Eigenschaften stimmen (mit entgegengesetztem Vorzeichen) fast genau überein, die Schmelzpunkte der Lactone und die Eigenschaften der Salze der Säuren sind fast genau dieselben; dasselbe ist der Fall bei den Schmelzpunkten der Methyl-phenyl-, Benzyl-phenyl- und Diphenyl-Hydrazone der Zucker, und die einzige nennenswerthe Differenz findet sich bei den Schmelzpunkten der Phenyl-Osazone, denn der Schmelzpunkt des Fucosazons ist von Günther und Tollens als 158—159°, derjenige des Rhodeosazons von Votoček als 170—172° angegeben.

Nun haben wir jedoch, wie oben angegeben ist, beim Versuch, das Fucosazon neu darzustellen, zwar ein bei 155—156°, also wie das von Bieler, Günther und Tollens schmelzende Fucosazon, geschmolzenes Rohproduct erhalten; beim Umkrystallisiren und Reinigen desselben erhielten wir jedoch eine bei 170—172° schmelzende Substanz, welche den Schmp. 172° des Rhodeosazons gezeigt, aber sich nicht als Fucosazon, sondern als Fucose-Hydrazon erwiesen hat.

Wegen dieser Unklarheit ist auf diese einzige Differenz in den Eigenschaften von Fucose und Rhodeose kein Gewicht zu legen.

Wir bestätigen demzufolge die von Votoček vor etwa 2 Jahren geäusserte Ansicht, dass die Rhodeose die optische Antipode der Fucose ist; die beiden Zucker hängen zusammen wie *l*- und *d*-Glucose oder wie *l*- und *d*-Arabinose; sie sind folglich die optischen Antipoden oder die »Antiloga« derselben Methyl-Pentose, $C_6H_{12}O_5$.

---

48. A. Müther und B. Tollens: Ueber einige Hydrazone und ihre Schmelzpunkte[1]).

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

a) Xylose-Methyl-phenyl-hydrazon, $C_5H_{10}O_4:N_2(CH_3).(C_6H_5)$.

3 g Xylose aus Traganth, 3 g Methyl-phenyl-hydrazin, 20 ccm Wasser und so viel 96-procentiger Alkohol, wie zur Erlangung einer gleichförmigen Mischung erforderlich war, wurden 10 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt und dann bei Seite gestellt.

[1]) Aus der Dissertation von Dr. A. Müther.

Am folgenden Tage wurde das ausgeschiedene, gelbliche Hydrazon abgesogen; es schmolz bei 97—107° und nach dem Umkrystallisiren aus Wasser mit wenig Alkohol und etwas Blutkohle bei 108—110°.

$C_{12}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 56.63, H 7.15, N 11.04.
Gef. » 56.69, 56.55, » 7.05, 7.13, » 11.19, 10.92.

Dies Hydrazon ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol sowie in Pyridin löslich, und löst sich fast nicht in Aether.

In Pyridin gelöst, zeigt es keine Drehung.

b) *l*-Arabinose-Methyl-phenyl-hydrazon,
$C_5H_{10}O_4:N_2(CH_3).(C_6H_5)$.

Dies von van Ekenstein und Lobry de Bruyn[1]) schon hergestellte Hydrazon schied sich aus einer Mischung von 5 g Arabinose, 30 ccm Wasser, 4 g Methyl-phenyl-hydrazin und etwas Alkohol in erst bei 159—161° und nach dem Umkrystallisiren bei 164° schmelzenden Nädelchen ab (van Ekenstein und Lobry de Bruyn geben 161° an).

$C_{12}H_{18}N_2O_4$. Ber. N 11.04. Gef. N 11.22.

c) *l*-Arabinose-Diphenylhydrazon, $C_5H_{10}O_4:N_2(C_6H_5)_2$.

Dies von Neuberg[2]) beschriebene und zur Bestimmung von Arabinose benutzte Diphenylhydrazon wurde wie die obigen Methylphenyl-Derivate durch Zusammenbringen der Bestandtheile bereitet und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weissen Nädelchen vom Schmp. 204—205° erhalten, während Neuberg[2]) zwar für das Hydrazon der inactiven *r*-Arabinose 203—206°, aber für dasjenige der *l*-Arabinose 216—218° angiebt[3]).

In Pyridin zu 20 ccm gelöst, gaben 0.2092 g im 200 mm-Rohr des Quarzkeilapparates 0.9 Skalentheile Rechtsdrehung, also $[\alpha]_D = +14.9°$.

Die Abscheidung der Arabinose aus diesem Hydrazon gelingt am besten mit einem Gemenge von Pyridin, Alkohol und Wasser.

[1]) Rec. d. tr. ch. d. P.-B. 15, 225.

[2]) Diese Berichte 33, 2254 [1900]; Zeitschr. für physiol. Chem. 35, 60.

[3]) Wegen der Verschiedenheit zwischen der Angabe von Neuberg und dem von uns gefundenen Schmelzpunkt des *l*-Arabinose-Diphenylhydrazons habe ich Hrn. stud. Ulander ersucht, das genannte Hydrazon wieder herzustellen. Es wurde mit Leichtigkeit unter Anwendung von Kahlbaum'schem Diphenylhydrazin erhalten, und es zeigten verschiedene Fractionen Schmelzpunkte, welche zwischen 203° und 205° lagen.

Denselben Schmelzpunkt hat ebenfalls Hr. cand. chem. Ellitt an einem von ihm dargestellten Präparate gefunden. Tollens.

Hr. Dr. Müther hat seiner Dissertation grosse Tabellen beigegeben, welche eine von ihm mit Sorgfalt bewirkte Zusammenstellung der in der Literatur angeführten Schmelzpunkte der Hydrazone, Osazone und Hydrazide, welche beim Arbeiten mit Kohlenhydraten und Kohlenhydratsäuren in Betracht kommen, nebst den betreffenden Citaten enthalten. Eine solche Zusammenstellung möchte nützlich sein, da es jetzt nur schwer möglich ist, durch die Schmelzpunkte der zahlreichen Derivate der Glykosen, Säuren etc. mit einfachen und substituirten Phenylhydrazinen rasch einen Weg zu finden.

Die Tabellen werden von der E. A. Huth'schen Buchdruckerei in den Buchhandel gebracht.

d) Ueber den Bloc Maquenne.

Vor einiger Zeit ist von Maquenne[1]) als Apparat zur genauen Schmelzpunktsbestimmung ein Metallblock empfohlen worden, welcher die zu untersuchenden Stoffe in kleinen Vertiefungen der Oberfläche und das Thermometer der ganzen Länge nach bis zu dem betreffenden Punkte der Scala in einem in den Block gebohrten Loche enthält.

Wenn der Block erhitzt wird, soll sich die Wärme gleichmässig in dem Metall verbreiten und sich (wie der Substanz) auch dem Thermometer und seiner ganzen Quecksilbersäule gleichmässig mittheilen. Hierdurch soll bewirkt werden, dass die bei den, wie es gewöhnlich geschieht, ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen wünschenswerthe Correctur wegfällt. Diese Correctur bezieht sich bekanntlich darauf, dass der ausserhalb des Heizbades befindliche Theil des Quecksilberfadens weniger erhitzt wird als der eingetauchte Theil des Thermometers, und sie muss fortfallen, wenn der ganze Quecksilberfaden sich innerhalb des nach Angabe von Maquenne gleichmässige Temperatur zeigenden Blocks befindet.

Einige der von Maquenne sowie von Bertrand bestimmten Schmelzpunkte von Osazonen differiren nun erheblich von den wie gewöhnlich im Fläschchen mit concentrirter Schwefelsäure mit oder ohne Correction gefundenen; so soll das Glykosazon, welches, auf die gewöhnliche Weise geprüft, bei 204—205° schmilzt, nach Bertrand[2]) im Bloc Maquenne bei 230—232° schmelzen, und das nach E. Fischer bei 164° schmelzende Sorbosazon bei 159°[3]).

Um den Apparat und diese auffälligen Differenzen näher kennen zu lernen, haben wir ihn durch die Firma Gerhardt in Bonn von

[1]) Bull. soc. chim. [2] 48, 771.

[2]) Maquenne, Les Sucres et leurs principaux dérivés, Paris 1900, S. 543.

[3]) Ebendas. S. 588.

Paris bezogen, und Dr. Müther hat nach einander mit diesem Apparat und mit dem gewöhnlichen Fläschchen mit Schwefelsäure und eingesenktem Capillarröhrchen mit Substanz eine Reihe von Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt.

Als Schwefelsäurefläschchen wurde ein Kölbchen von 2—2½ cm Durchmesser mit 20 cm langem Halse benutzt, und die direct in die Schwefelsäure gestellten Schmelzröhrchen stellen wir uns durch Ausziehen aus einem Probirglase her; sie sind also sehr dünnwandig. Das angewandte Thermometer war ein Zincke'sches, dessen Scala bei 70° beginnt und sich bis zum Grade ca 170° im Halse des Kölbchens befindet.

Das Erhitzen wurde erst schnell[1]) bis ca. 10° unterhalb des Schmelzpunktes und dann langsam und sehr vorsichtig ausgeführt, sodass das Steigen des Thermometers möglichst beim Eintreten des Schmelzens aufhörte.

Mit dem Bloc Maquenne soll man ähnlich verfahren und das Thermometer so weit in den Block einführen, dass man beim Eintreten des Schmelzens den Quecksilberfaden eben sehen kann.

Verwandt wurden Präparate, wie sie im Laboratorium gerade zur Hand waren. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Fläschchen-Verfahren ohne Correction Schmp.	Bloc Maquenne Schmp.
Glykosazon (aus Fructose) . .	203.5°, 204—205°, 203.5°, 203—204°, 203.5°	202—203°, 200—201°, 204—205°, 205—206°, 205°
Arabinose - Methyl - phenyl - hydrazon	164°	158—160°, 159—160°, 159—160°, 162°
Fucose - Methyl - phenyl - hydrazon	177°	174—175°, 172—173°, 170—171°
Arabinose-Diphenylhydrazon .	203—204°	198°, 199—200°
Fucose-Benzyl phenyl-hydrazon	172—173°	173—174°, 165—167°
Mannose-phenylhydrazon . .	188—189°	187°, 191—192°
Mannit	165—166°	165—166°
Benzoësäure	121—122°	118°
Bernsteinsäure	181—186°	183°, 186°
Malonsäure	133—134°	132°, 133°
Naphtalin	82—83°	76°, 77°, 76°

[1]) Ann. d. Chem. 255, 217; diese Berichte 23, 374, Anm. [1890].

Folglich sind im allgemeinen keine grosse Differenzen, wohl aber kleinere beobachtet worden, und es hat sich gezeigt, dass das Arbeiten mit dem Bloc Maquenne viel weniger angenehm und förderlich ist, als das Arbeiten mit dem Fläschchen. Trotz der sehr praktischen Heizvorrichtung des Blocks dauert das Warmwerden desselben viel länger als dasjenige des Fläschchens, das Wiedererkalten ebenfalls, und die Regelung der Temperatur des Blocks ist weniger leicht zu bewirken als diejenige des Fläschchens. Ferner ist der Block bei leicht sublimirenden Stoffen nur schwer zu benutzen, weil die Letzteren aus den flachen Gruben des Apparates zum grossen Theil schon vor dem Schmelzen fortsublimiren und sich an das bedeckende Glasplättchen setzen.

Der Bloc Maquenne bietet also gegenüber dem Schwefelsäure-Fläschchen keine Vortheile.

---

49. W. Goodwin und B. Tollens: Ueber die Zusammensetzung des Furfurolphloroglucids.

(Eingegangen am 4. Januar 1904.)

Auf S. 262 des Jahrganges 36 dieser Berichte ist von Tollens angegeben, dass er das mit Phloroglucin aus Furfurollösungen und aus den Furfurol haltenden Salzsäure-Destillaten von Pentosen und Pentosanen gefällte Phloroglucid nie analysirt hat, indem die ganze Methode der Pentosan-Bestimmung eine empirisch ermittelte und conventionelle ist, bei welcher es nur auf die Ermittelung des Gewichtes des unter genau einzuhaltenden Bedingungen erzielten Phloroglucides ankommt.

Wie früher Councler[1]), sowie Welbel und Zeisel[2]) haben kürzlich Jäger und Unger[3]) die von ihnen erhaltenen Phloroglucide analysirt und für das Product aus Furfurol 64.28 pCt. C und 3.98 pCt. H, sowie für andere Phloroglucide weniger Kohlenstoff gefunden, also Gehalte, welche nicht für die von Kröber[4]) aus den angewandten Furfurolmengen und den daraus erhaltenen Phloroglucidgewichten gefolgerte Formel $C_{11}H_6O_3$, sondern für die H_2O mehr enthaltende Formel $C_{11}H_8O_4$ sprechen.

Hr. Goodwin hat, um der Sache näher zu treten, jetzt genau auf die Weise, wie es bei der Furfurolbestimmung geschieht, aus

---

1) Chemiker-Ztg. 17, 1743. 2) Zeitschr. für angew. Chem. 1995, 283.

3) Diese Berichte 35, 4443 [1902].

4) Journ. für Landwirthsch. 1900, 377.

Lösungen von 0.761 g Furfurol in Salzsäure von 1.06 spec. Gewicht zu 2000 ccm durch Zusatz von 1 g (vorher gelöstem) Phloroglucin wiederholt den wohlbekannten dunklen Niederschlag hergestellt, ihn auf gehärteten Filtern gesammelt, gewaschen, an der Luft getrocknet und ihn dann auf dieselbe Weise, wie es bei der Pentosan-Methode vorgeschrieben ist, d. h. 4 Stunden im Wassertrockenschrank bei 97—98° getrocknet und darauf analysirt.

Bei der Analyse wurde so sorgfältig wie möglich ein Wiederanziehen von Feuchtigkeit aus der Luft durch den hygroskopischen Niederschlag vermieden, indem die in passender Menge in Porzellanschiffchen getrocknete Substanz sofort in verschlossenen Wägegläsern in den Schwefelsäure-Exsiccator gebracht, nach dem Erkalten in den Wägegläsern gewogen und darauf in das Verbrennungsrohr geschoben wurde.

So wurden mit Substanzen von verschiedener Bereitung erhalten:

C 63.94, 63.92, 63.33, H 4.06, 3.97, 3.99.

Diese Zahlen sprechen mehr für die Formel $C_{11}H_8O_4$ von Councler, sowie Jäger und Unger (ber. C 64.70 pCt., H 3.92 pCt.), als für die Formel von Kröber und Tollens, $C_{11}H_6O_3$ (ber. C 70.94, H 3.26), doch ist ein kleines Deficit an Kohlenstoff vorhanden.

Hierauf wurden neu hergestellte Portionen Phloroglucid auf andere Weise behandelt und dann analysirt (s. u.).

Von Welbel und Zeisel ist schon auf die Neigung des Niederschlages, bei langem Trocknen durch Oxydation sein Gewicht zu vermehren, hingewiesen, und Krüger's[1]), Düring's[2]), Stift's[3]), sowie Kröber's[4]) Beobachtungen sprechen nicht dagegen.

Hr. Goodwin hat, um dies näher zu prüfen, einen Tiegel mit Phloroglucid, welcher vorher schon 4 Stunden bei 98° getrocknet war, noch 8 Stunden bei dieser Temperatur erhalten, indem er ihn dazwischen mehrere Male im Exsiccator erkalten liess und dann wog.

Hierbei erhielt er für den Tiegel sammt Inhalt folgende Gewichte.

nach	1	Stde.	Trocknens	22.3816 g
»	2	»	»	22.3818 »
»	3	»	»	22.3828 »
»	5	»	»	22.3822 »
»	8	»	»	22.3838 »

also eine, wenn auch sehr geringe Zunahme.

---

[1]) Zeitschr. für angew. Chem.

[2]) Journ. für Landwirthsch. 1897, 94.

[3]) Oesterr.-Ungar. Zeitschr. für Zuckerind. u. Landwirthsch. 1898.

[4]) Journ. für Landwirthsch. 1900, 370.

Die so getrocknete Probe gab bei der Analyse C 62.76 pCt., H 3.90 pCt., folglich einen geringeren Kohlenstoffgehalt als das nur 4 Stunden getrocknete Phloroglucid.

Eine andere Probe getrocknetes Phloroglucid wurde bei höherer Temperatur (140—145°) in einem Schiffchen im Luftstrom getrocknet, wobei die austretende Luft durch Barytwasser geleitet wurde.

Anfangsgewicht des Schiffchens mit Phloroglucid	20.2412 g
Gewicht nach 2 Stunden	20.2400 »
Gewicht nach $4^1/_2$ Stunden	20.2402 »

Die so getrocknete Substanz hielt nur C 61.94 pCt. und H 3.04 pCt., und in dem vorgelegten Barytwasser war ein Niederschlag von Baryumcarbonat entstanden.

Es ist also bei 140—145° Oxydation mit theilweiser Abgabe von Kohlensäure eingetreten, und man kann sich denken, dass aus $C_{11}H_8O_4$ sauerstoffreichere Substanzen, wie z. B. $C_{11}H_6O_5$ oder $C_{22}H_{12}O_9$, entstanden sind, von welchen die Erstere C 60.55 pCt. H 2.75 pCt. und die Letztere C 62.86 pCt., H 2.86 pCt. enthält; eine Gewichtsvermehrung ist hierbei nicht oder kaum eingetreten, denn ein Theil des Kohlenstoffes ist hierbei verflüchtigt worden.

Bei ca. 100° ist die Oxydation jedoch gering, und als neue, wie gewöhnlich vorher getrocknete Substanz in darüber geleiteter Luft $3^1/_2$ Stunden bei nahe 103° getrocknet wurde, zeigte sich im vorgelegten Barytwasser nur geringe Trübung, und die getrocknete Substanz gab C 64.41 pCt. und H 4.25 pCt.

Hierauf trocknete Hr. Goodwin das Phloroglucid, um die Oxydation ganz zu vermeiden, in einem Strome von Wasserstoff bei gegen 103°, wobei im Barytwasser keine Trübung entstand.

Eine so $2^1/_2$ Stunden getrocknete Probe Phloroglucid gab C 65.12 pCt. und H 4.25 pCt., und eine $3^1/_2$ Stunden getrocknete Probe C 64.48 pCt. und H 4.07 pCt.

Die im Wasserstoff, also ohne Oxydation, getrockneten Proben haben also Zahlen geliefert, welche zu der Formel $C_{11}H_8O_4$ befriedigend stimmen.

$C_{11}H_8O_4$.	Ber.	C 64.70,	H 3.92.
	Gef.	» 64.41, 65.12, 64.48,	» 4.25, 4.25, 4.07.

Die Bildung der Substanz $C_{11}H_8O_4$ entspricht der Gleichung:

$$\underset{\text{Furfurol}}{C_5H_4O_2} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} = \underset{\text{Phloroglucid}}{C_{11}H_8O_4} + H_2O$$

und nicht der von Kröber und Tollens nach den mittels gewogener Menge Furfurol erhaltenen Mengen Phloroglucid vermutheten Gleichung:

$$C_5H_4O_2 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_6O_3 + 2H_2O.$$

Woran dies liegt, ist einstweilen nicht zu erklären. Die Vermuthung, dass etwas des angewandten Furfurols in andere lösliche Stoffe übergegangen sei, sodass ein zu geringes Gewicht Phloroglucid entstanden wäre, liegt nahe; es ist uns jedoch nicht gelungen, aus den Fällungsflüssigkeiten solche Stoffe abzuscheiden, und auch Ameisensäure konnten wir nicht in denselben auffinden.

Eine andere Möglichkeit wäre, dass das von Kröber (und auch von Rimbach[1]), welcher sehr ähnliche Resultate wie Kröber gefunden hat) angewandte und abgewogene Furfurol trotz möglichster Sorgfalt beim Reinigen noch eine kleine Beimengung enthalten oder beim Abwägen Feuchtigkeit angezogen und sein Gewicht vermehrt habe.

Es ist aber — wie dem auch sei — dies für die Pentosan-Bestimmung gleichgültig, denn es kommt bei der Letzteren garnicht auf die Zusammensetzung des Niederschlages an, da die Phloroglucidmengen, welche aus Arabinose und Xylose entstehen und auf diese Pentosen und auf die Pentosane berechnet werden, durch den Versuch bestimmt und von etwaigen Formeln oder Procentzusammensetzungen des Phloroglucides unabhängig sind.

Bei der Berechnung des Phloroglucides auf Furfurol ist es, wenn man nicht die empirisch ermittelten Tabellen oder Formeln benutzen, sondern sich der Molekular-Formeln bedienen will, nicht ganz gleichgültig, ob man von $C_{11}H_8O_4$ oder $C_{11}H_6O_3$ ausgeht, denn bei z. B. 1 g angewandter, mit Salzsäure destillirter Substanz und 0.200 erhaltenem Phloroglucid würde dies mit der Formel $C_{11}H_8O_4$ 0.094 g, und mit der Formel $C_{11}H_6O_3$ 0.103 g Furfurol d. h. 9.5 pCt. und 10.3 pCt. entsprechen. Bei geringeren Mengen Pentosan in der untersuchten Substanz sind die Differenzen geringer, und sie sind überhaupt nicht von grossem Belang, da die Methode selbst Gelegenheit genug zu nicht unerheblichen Versuchsfehlern bietet.

Anhang.

Um über die Constitution des Phloroglucides möglicher Weise etwas näheren Aufschluss zu gewinnen, haben wir mehrfach je 5 g Furfurol-Phloroglucid mit 30 g Kaliumhydroxyd und etwas Wasser geschmolzen und $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang auf ca. 230° erhitzt.

Aus der in Wasser gelösten und mit Salzsäure gesättigten Schmelze liess sich, ausser hierbei gefällten huminartigen Stoffen, durch Extraction mit Aether und Ausziehen des verdunsteten Aether-

[1]) Göttinger Dissertation 1898.

extractes mit Wasser eine kleine Menge krystallisirtes Phloroglucin gewinnen, welches den Schmp. 213—215° und die betreffenden Farbenreactionen mit Eisenchlorid und mit Anilinnitrat und Kaliumnitrit zeigte.

$C_6H_6O_3$. Ber. C 57.12, H 4.81.
Gef. » 57.06, » 4.74.

Agric.-chem. Laboratorium der Universität Göttingen.

---

50. P. Pfeiffer und K. Schnurmann: Beitrag zur Darstellung von Alkyl- und Aryl-Zinnverbindungen.

(Eingeg. am 13. Januar 1904: mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Im Folgenden wird eine bequeme Methode angegeben werden, nach der man, ausgehend von den betreffenden Metallhalogeniden, leicht die verschiedenartigsten Alkyl- und Aryl-Metallverbindungen darstellen kann. Lässt man nämlich bei gewöhnlicher oder höchstens Wasserbad-Temperatur Grignard'sches Reagens auf gewisse Metallhalogenide einwirken, so erfolgt, gemäss der allgemeinen Reactionsgleichung:

$$MX_n + mRMgX = MR_mX_{n-m} + mMgX_2,$$

Ersatz der Halogenatome durch Alkyl- resp. Aryl-Reste. Bisher wurde diese Reaction auf Zinn- und Antimon-Halogenide angewandt, jedoch werden sicherlich die Salze anderer Metalle, wie z. B. die von Blei[1]) und Wismuth analog reagiren. Versuche in dieser Richtung sind im Gang[2]).

In dieser Mittheilung soll zunächst die Darstellung von Tetraäthylzinn, Tetraphenylzinn und Tribenzylzinnchlorid beschrieben werden. Die beiden ersteren Körper sind schon vor längerer Zeit[3]), allerdings nach bei weitem umständlicheren Methoden, erhalten worden. Benzylzinnverbindungen sind neu; sie werden augenblicklich

---

[1]) Wie nach Absendung des Manuscripts gefunden wurde, giebt auch Bleichlorid mit Grignard'schen Reagens leicht Alkylverbindungen.

Pfeiffer.

[2]) Hr. W. Dilthey bittet mich, um eine vorläufige Mittheilung zu vermeiden, mitzutheilen, dass er durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Phenylmagnesiumbromid, Monophenyl- und Triphenyl-Siliciumkörper erhalten hat.

[3]) Collie, Phil. mag. 22, 45 [1886]; Frankland, Soc. 35, 130; Frankland, Ann. d. Chem. 111, 46; Buckton, Ann. d. Chem. 109, 225; 112, 223; Polis, diese Berichte 22, 2917 [1889].

eingehend untersucht. Erwähnt sei ferner, dass bei Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Aethylmagnesiumjodid unter anderem Triaethylantimonchlorid entsteht ($SbCl_5 + 3C_2H_5MgJ = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + 3MgClJ$), welches als Jodid in Form langer, farbloser, prismatischer Nadeln von dem in der Literatur angegebenen Schmp. 70.5° isolirt wurde.

Experimentelles.

1. Darstellung von Tetraäthylzinn.

Zur Darstellung des Tetraäthylzinns verfährt man am besten folgendermaassen: 20 g Bromäthyl werden in etwa 80 ccm absolutem Aether gelöst und 4.5 g Magnesiumband zugegeben. Nachdem sich das Magnesium aufgelöst hat, giebt man nach und nach in kleinen Portionen 10 g Zinntetrabromid hinzu und kocht hierauf eine Stunde lang am Rückflusskühler; dann versetzt man nach dem Erkalten die Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure, und trocknet die ätherische Schicht mit Chlorcalcium. Beim Fractioniren derselben erhält man etwa 3.7 g einer bei 175—177° siedenden Flüssigkeit, die nur ganz schwach nach Triäthylzinnbromid riecht (Letzteres hat einen ausserordentlich scharfen, charakteristischen Geruch). Nochmaliges Fractioniren ergiebt ein analysenreines Product von Sdp. 175°, welches laut Analyse und seinem sonstigen Verhalten Tetraäthylzinn ist. Die Ausbeute, bezogen auf Zinntetrabromid, beträgt etwa 70 pCt.; Ersatz des Zinntetrabromids durch die bezügliche Menge an Zinntetrachlorid verändert die Ausbeute nicht (gefunden 73 pCt.).

Erheblichere Verminderung der angegebenen Menge von Bromäthyl, welche etwa doppelt so gross ist als die nach der Reactionsgleichung berechnete, bewirkt, dass neben Tetraäthylzinn reichlichere Mengen der scharf riechenden Triäthylverbindung entstehen, sodass dann häufiges Fractioniren zur Reindarstellung nothwendig ist. Wird in letzterem Falle die ätherische Schicht mit Kaliumcarbonat getrocknet, so gewinnt man beim Fractioniren ein klares Destillat, etwa bei 160—190° siedend, aus welchem sich allmählich schön klare, durchsichtige Krystalle absetzen, vom Schmp. 120°; diese geben mit Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure unter gleichzeitiger Kohlensäure-Entwickelung ein charakteristisch nach Triäthylzinnhalogeniden riechendes Oel, bestehen also aus Triäthylzinncarbonat, welches sich durch Einwirkung von K_2CO_3 auf $(C_2H_5)_3SnBr$ gebildet hat und demnach leicht flüchtig ist.

0.2999 g Sbst.: 0.4488 g CO_2, 0.2331 g H_2O.

Ber. C 41.02, H 8.53.
Gef. » 40.82, » 8.74.

2. Darstellung von Tetraphenylzinn.

20 g Brombenzol werden mit absolutem Aether versetzt, 3 g Magnesiumband hinzugegeben und, sobald sich Letzteres (beim Kochen) aufgelöst hat, tropfenweise bei gewöhnlicher Temperatur 5 g Zinntetrachlorid zugefügt. Man kocht dann etwa zwei Stunden lang am Rückflusskühler, oder lässt etwa einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerlegt die entstandene Masse mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Der in grosser Menge abgeschiedene, weisse, pulvrige, in Aether schwer lösliche Körper, wird abfiltrirt und auf der Thonplatte getrocknet. Er schmilzt bei etwa 192° und besteht der Hauptsache nach aus dem gesuchten Tetraphenylzinn. Ausbeute an Rohproduct 6.7 g = 81 pCt. der theoretischen Menge, bezogen auf Zinntetrachlorid. Durch Umkrystallisiren aus Pyridin erhält man reines Tetraphenylzinn in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmp. 220°, dessen Eigenschaften mit denen des Polis'schen Körpers (Schmp. 225°) übereinstimmen. Die Ausbeute an vollständig reinem Product betrug 57 pCt.

Aus der beim Versetzen des Reactionsproductes mit Wasser gebildeten ätherischen Schicht lässt sich noch etwas $Sn(C_6H_5)_4$ isoliren; ausserdem ist darin noch in geringer Menge ein niedrig schmelzender Körper vorhanden, der aber noch nicht näher untersucht wurde. Wird an Stelle von Zinntetrachlorid Zinntetrabromid genommen, so verläuft die Reaction durchaus analog.

0.2100 g Sbst.: 0.0747 g SnO_2 (Zersetzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohr).

Ber. Sn 27.65. Gef. Sn 28.0.

3. Darstellung von Tribenzylzinnchlorid, $(C_6H_5.CH_2)_3SnCl$.

Die besten Ausbeuten an diesem Körper erhält man auf folgende Weise: Aus 20 g Benzylchlorid und 3 g Magnesium wird eine ätherische Lösung von $C_6H_5.CH_2.Mg.Cl$ hergestellt, dieselbe dann mit Eis abgekühlt und tropfenweise Zinntetrachlorid zugegeben. Das Gemisch lässt man dann etwa einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt mit Wasser und verdünnter Salzsäure und trocknet die ätherische Schicht mit Chlorcalcium. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt die restirende Flüssigkeit bald zu einem weissen Krystallkuchen, der abgesaugt wird. Das abgesaugte Oel kann dadurch, dass man die bis 150° flüchtigen (geringfügigen) Bestandtheile desselben abdestillirt, leicht durch Abkühlen mit Eis wieder zum Erstarren gebracht und so die Ausbeute an dem gewünschten Körper noch vergrössert werden. Im ganzen erhält man etwa 5 g festes Rohproduct[1]),

[1]) Wird Zinntetrachlorid bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben und vor dem Zufügen von Wasser das Gemenge längere Zeit gekocht, so entstehen reichliche Mengen von Bibenzyl.

welches aus hochsiedendem Ligroïn, worin es in der Wärme gut, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt wird, unter Beobachtung der Vorsicht, dass nicht über Wasserbadtemperatur erhitzt wird, da sonst partielle Zersetzung eintritt. Es bilden sich so durchaus einheitliche, glänzende, weisse Nadeln, die unter vorhergehendem Erweichen bei etwa 127—130° schmelzen und laut Analyse aus Tribenzylzinnchlorid bestehen. An analysenreinem Product wurden etwa 2 g gewonnen.

Das Tribenzylzinnchlorid ist nicht unzersetzt destillirbar; es ist sehr leicht löslich in Pyridin, Aceton, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, schwer in leicht siedendem Ligroïn und absolutem Alkohol und unlöslich in Wasser. Kocht man das Chlorid in wässriger Aufschlämmung mit Ammoniak oder Soda, so bildet sich unter Chlorverlust ein aus Ligroïn gut krystallisirender Körper, der wohl $(C_6H_5.CH_2)_3Sn.OH$ ist.

Analyse: Der Chlorgehalt wurde nach dem Zersetzen der Substanz mit Soda titrimetrisch bestimmt.

0.1859 g Sbst.: 0.3991 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.2676 g Sbst.: 0.5760 g CO_2, 0.1198 g H_2O. — 0.1727 g Sbst.: 4.0 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.1431 g Sbst.: 3.3 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$.

Ber. C 59.02, H 4.92, Cl 8.31.
Gef. » 58.55, 58.70, » 4.06, 4.98, » 8.22. 8.18.

Zürich, Chem. Univ.-Labor., im Januar 1904.

51. Martin Freund: Ueber Indolfarbstoffe:

[Mittheilung aus dem chemischen Labor. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 20. Januar 1904.)

Im vorletzten Heft der Berichte haben Renz und Loew[1]) eine Anzahl von Verbindungen beschrieben, welche durch Condensation von Aldehyden (1 Mol.) mit Methylketol (2 Mol.) entstehen. Ich möchte darauf hinweisen, dass einige der daselbst erwähnten Substanzen schon früher von mir in Gemeinschaft mit G. Lebach[2]) erhalten worden sind. Letzterer hat die Versuche unterdessen mit einer Reihe anderer Aldehyde fortgesetzt und die Resultate zu einer Promotionsarbeit zusammengestellt. Da Hr. Lebach aber das Examen erst im Sommer

[1]) Diese Berichte 36, 4326 [1903]. [2]) Diese Berichte 36, 308 [1903].

wird ablegen können, so möchte ich, um ihm die Priorität zu sichern die Verbindungen, welche seitdem noch von ihm dargestellt worden sind, kurz anführen.

Jodmethylat des *p*-Dimethylamidobenzyliden-mono-methylketols, $J(CH_3)_3N.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$, weisse Nädelchen, Schmp. 181—182°.

o-Oxybenzyliden-di-methylketol, $(OH)C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$, weisse Nädelchen, Schmp. 230—231°.

o-Oxybenzyliden-mono-methylketol-chlorhydrat, $(OH)C_6H_4.CH(C_9H_7N), HCl$, röthliche Blättchen, Schmp. 202°.

o-Nitrobenzyliden-di-*N*-äthyl-methylketol, $NO_2.C_6H_4.CH(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, hellgelbe Nädelchen, Schmp. 220—221°.

o-Oxybenzyliden-di-*N*-äthyl-methylketol, $(OH)C_6H_4.CH(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, weisse Nadeln, Schmp. 229°.

o-Chlor-*p*-dimethylamido-benzyliden-di-*N*-äthyl-methylketol, $\substack{Cl \\ (CH_3)_2N} > C_6H_3.CH(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, weisse Nadeln, Schmp. 219°.

Valerylen-di-methylketol, $C_4H_9.CH(C_9H_8N)_2$, weisse Nadeln, Schmp. 157°.

Piperonylen-di-methylketol, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH(C_9H_8N)_2$, weisse Nadeln, Schmp. 213°.

Piperonylen-mono-methylketol-chlorhydrat, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH(C_9H_7N), HCl$, röthlich-braune, glänzende Schuppen, Schmp. 194°.

Piperonylen-di-*N*-äthyl-methylketol, $(CH_2O_2)C_6H_3.CH(C_9H_7N.C_2H_5)_2$, weisse Nadeln, Schmp. 175°.

Ueber diese Körper und die daraus erhaltenen Farbstoffe wird später ausführlich berichtet werden.

Weitere Versuche nach dieser Richtung möchte ich mir vorbehalten.

52. Carl Schwalbe: Zur Kenntniss der Liebermann'schen Thiophenreaction.

(Eingegangen am 18. Januar 1904.)

Im Jahre 1883 veröffentlichte V. Meyer[1]) den von C. Liebermann aufgefundenen Nachweis des Thiophens im Benzol vermittelst nitroser Schwefelsäure. Liebermann hat dann im Jahre 1887 genauere Mittheilungen[2]) über die Einwirkung nitroser Schwefelsäure auf Thiophen gemacht. Er konnte nachweisen, dass noch $^1/_4$ mg Thiophen vermittelst des Reagenses nachweisbar ist, und empfahl es, als leicht und überall zugängliches Präparat, zur Prüfung der Steinkohlentheerbenzole auf Thiophen. Die Reaction wird seither in Lehr- und Hand-Büchern als charakteristisch für die Theerbenzole aufgeführt.

Gelegentlich einer Untersuchung über die schwefelhaltigen Begleiter des Benzols, die ich an anderer Stelle binnen kurzem zu veröffentlichen gedenke, habe ich nun zu meiner Ueberraschung beobachten können, dass heutzutage bei den zur Farbenfabrication verwendeten Benzolsorten, den Reinbenzolen, wie sie die Farbenfabriken für reinstes Anilin u. s. w. verwenden, die Liebermann'sche Reaction nicht eintritt. — Es standen mir vier verschiedene Benzolsorten, die aus hervorragenden Farbenfabriken Deutschlands stammten, zur Verfügung; bei allen versagte die Reaction mit nitroser Schwefelsäure. In Berührung mit völlig reinem, thiophenfreiem Benzol nimmt nitrose Schwefelsäure eine rothgelbe Farbe an; bei den vier erwähnten Proben verändert sich diese Farbennuance in ein mehr oder weniger schmutziges Rothbraun. Die charakteristische Blaufärbung bleibt jedoch völlig aus. Dennoch haben die untersuchten Benzolsorten den üblichen Thiophengehalt. Sie reagiren glatt mit dem Isatin-Schwefelsäure-Reagens; auch kann durch Anwendung der Dimroth'schen Quecksilberprobe[3]) (Einwirkung von Quecksilberacetat auf thiophenhaltiges Benzol in der Siedehitze) der Thiophengehalt leicht nachgewiesen werden. Nach F. Frank[4]) beträgt der Durchschnittsgehalt an Thiophen bei Handelsbenzolen (nach Untersuchungen von Kraemer und Spilker) 0.26 pCt. Dimroth[5]) hat aus 1 kg Handelsbenzol 4 g reines Thiophen nach seiner Methode abscheiden können; der Gehalt an Thiophen muss also wenigstens 0.4 pCt. betragen haben. Bereitet

[1]) V. Meyer, diese Berichte 16, 1473 [1883].

[2]) C. Liebermann, diese Berichte 20, 3231 [1887].

[3]) O. Dimroth, diese Berichte 32, 759 [1899]; 35, 2035 [1902].

[4]) F. Frank, Chemische Industrie 24, 239 [1901].

[5]) O. Dimroth, Habilitationsschrift, S. 74 (Tübingen, 1900).

man aus reinstem, thiophenfreiem Benzol und synthetischem Thiophen eine 0.4—0.5-procentige Auflösung von Thiophen in Benzol, so giebt diese Lösung die Liebermann'sche Reaction mit aller Schärfe.

Aus dem mitgetheilten Befunde ergiebt sich also, dass zur Zeit die Reinbenzole des Handels einen Fremdstoff enthalten müssen, der die Liebermann'sche Reaction zu verhindern oder zu verdecken vermag. Da nun die Theerbenzole zur Zeit der Entdeckung des Thiophens (1883) unzweifelhaft die in Rede stehende Reaction gegeben haben, liegt es nahe, anzunehmen, dass entweder Art oder Verarbeitung des Steinkohlentheers seit jener Zeit eine andere geworden sein muss. Zu Anfang der 80er Jahre stammte nun alles Benzol aus dem Theer der Gasanstalten, während heutzutage in Deutschland vorwiegend Cokereibenzol verarbeitet wird. Möglicher Weise liegt also in diesem Umschwung der Productionsverhältnisse eine Erklärung für die mitgetheilte Beobachtung.

Bezüglich der chemischen Natur des neuen Fremdstoffes möchte ich vor der Hand nur constatiren, dass von anderen schwefelhaltigen Begleitern des Theerbenzols Schwefelkohlenstoff die Liebermann-sche Reaction nicht zu verhindern vermag. Vielleicht finden sich unter den im Vorlauf der Leichtöldestillation beobachteten, wenig untersuchten Mercaptanen Stoffe, die reactionsverhindernd zu wirken vermögen. Ein niederer Siedepunkt derartiger Verbindungen schliesst ihr spurenweises Vorkommen im Reinbenzol nicht aus. Haftet doch auch Schwefelkohlenstoff trotz einer Siedepunktsdifferenz von nahezu 34° hartnäckig dem Benzol an; trotz der vollkommenen Colonnenapparate, die es gestatten, ein Benzol zu erzeugen, das innerhalb weniger zehntel Grade des Celsiusthermometers constant siedet.

Ich beabsichtige, die Untersuchung über Vorkommen und Natur des neuen Fremdstoffes im Theerbenzol weiter fortzusetzen.

Darmstadt, 16. Januar 1904.

---

53. Ernst Berl: Beiträge zur Kenntniss der Elektrolyse geschmolzener organischer Salze.

(Eingegangen am 16. Januar 1904.)

Die im Züricher elektrochemischen Laboratorium auf dem Gebiete der Elektrolyse geschmolzener anorganischer Salze gemachten Beobachtungen luden dazu ein, die Untersuchungen auf geschmolzene organische Verbindungen auszudehnen, umsomehr, als nur wenige Angaben über diesbezügliche einschlägige Arbeiten in der Literatur zu finden waren.

In seinen aus dem Jahre 1833 stammenden Untersuchungen über Leitfähigkeit im allgemeinen und über primäre und secundäre Zersetzungen beschreibt Faraday eine Reihe von Versuchen, die er an geschmolzenen organischen Präparaten durchführte, wobei er nachweisen konnte, dass geschmolzene Cyanalkalien, Rhodanalkalien, Kalium- und Natrium-Acetat und Ferrocyanide den Strom leiten, während Eisessig, ein Gemenge von Margarin- und Oel-Säure, künstlicher Campher, Wallrat, Campher, Naphtalin, Harz, Sandarakharz und Schellak im geschmolzenen Zustande sich als Nichtleiter erwiesen. Für CCl_4, C_2Cl_4 und C_2Cl_6 zeigten die Untersuchungen von Faraday und Bleeckrode[1]), dass sie ebenfalls den Nichtleitern zuzuzählen sind. Technische Anwendungen der Elektrolyse geschmolzener organischer Körper liegen der Veröffentlichung von Szarvasy[2]) zu Grunde, der durch Elektrolyse eines Gemisches von geschmolzenem Anilinchlorhydrat und Anilin Indulinfarbstoffe erhielt; isolirt konnten Indulin, Anilidoindulin, Indulin 6 B und Azophenin werden.

Lassar-Cohn[3]) studirt die Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumacetat, wobei das interessante Resultat erhalten wird, dass an der Kathode Methan und Wasserstoff, an der Anode Kohlensäure gebildet wird. Die an der Elektrolyse wässriger Lösungen organischer Salze gemachten Erfahrungen lassen dieses Verhalten als abnormes Phänomen erscheinen, da Kohlenwasserstoffe hier unter allen Bedingungen an der Anode gebildet werden. Lassar-Cohn versuchte auch die *m*-Oxybenzoësäure im geschmolzenen Zustande zu elektrolysiren, sie erwies sich indessen als völliger Nichtleiter.

Schall und Klien[4]) erhalten bei der Elektrolyse einer Lösung von geschmolzenem *o*-nitrobenzoësaurem Kalium in *o*-Nitrobenzoësäure Nitrobenzol, anstatt des zu erwartenden *o*,*o*-Dinitrodiphenyls, während durch Elektrolyse einer Auflösung von benzoësaurem Natrium in geschmolzener Benzoësäure[5]) geringe Mengen Diphenyl erhalten werden, die indess auch spurenweise durch längeres Erhitzen der Schmelze ohne Stromarbeit gebildet werden können.

Diese von den früheren Untersuchungen völlig abweichenden Resultate bilden die Basis vorliegender Arbeit. Es mag vorweg betont werden, dass die Elektrolyse geschmolzener organischer Salze deswegen kein gut zu bearbeitendes Gebiet ist, weil kein Salz existirt, das für sich allein geschmolzen völlig unzersetzt auch nur einige Zeit im Schmelzflusse gehalten werden kann. Auch erweisen sich die Ver-

---

1) Ann. d. Physik und Chem. 1878, N. F. 3, 180.
2) Szarvasy, Zeitschr. für Elektrochemie 6, 403.
3) Ann. d. Chem. 251, 357. 4) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 526.
5) Zeitschr. für Elektrochemie 6, 102.

bindungen als schlechte Leiter, sodass sie einen erheblichen Antheil der bei der Elektrolyse aufgewandten Stromarbeit in Joule'sche Wärme in sich umsetzen und die beim einfachen Schmelzen bereits auftretende Selbstzersetzung hierdurch wesentlich beschleunigt wird. Die experimentellen Angaben von Lassar-Cohn bezüglich Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumacetat konnten bestätigt, indess aber auch gezeigt werden, dass die abnormen Erscheinungen, die im Auftreten von Kohlenwasserstoffen an der Kathode bestehen, auf secundäre Einwirkung des primär abgeschiedenen Alkalimetalls auf den Elektrolyten beruhen. Unter Carbonatbildung und Kohleabscheidung tritt eine tiefgreifende Zersetzung des organischen Salzes unter Wasserstoffentwickelung und Entstehung des um ein Kohlenstoffatom ärmeren gesättigten Kohlenwasserstoffs ein.

Die gleiche Erscheinung konnte durch Einwirkung von Alkalimetall (Kalium oder Natrium) auf das geschmolzene Salz reproducirt und Vorgänge beobachtet werden, die sich mit dem kathodischen der Elektrolyse völlig decken.

Wird der zersetzende Einfluss des abgeschiedenen Alkalis dadurch ausgeschaltet, dass ein Schwermetallsalz, z. B. Bleiacetat, unter Anwendung einer Quecksilberkathode (um die Bildung von Bleibäumen zu verhindern), elektrolysirt wird, so wird durch den Strom das Metall kathodisch abgeschieden, während anodisch nur Kohlensäure auftritt. Hierbei wurde das Auftreten anscheinend phenolartiger Substanzen constatirt, die ihre Entstehung hauptsächlich pyrochemischen Reactionen verdanken.

a) Essigsaure Salze.

Von den in den Kreis der Untersuchung gezogenen Salzen erwiesen sich nur die Acetate soweit stabil, dass sie einer längeren Untersuchung bezüglich ihres Verhaltens im Schmelzflusse unterworfen werden konnten. Auch beim vorsichtigen Einschmelzen wird unter ganz schwacher Acetonentwickelung beim Kalium- und Natrium-Acetat die Bildung brauner Flocken constatirt. Behufs Herabsetzung dieser Selbstzersetzung wurden Gemische von Kalium- und Natrium-Acetat hergestellt und bei einem Mischungsverhältniss von 7 Grammmol. Kaliumacetat zu 3 g Grammmol. Natriumacetat der Schmelzpunkt des Gemisches bei 225° beobachtet, während Kaliumacetat bei 292°, Natriumacetat bei 314° schmilzt. Die Leitfähigkeit des Gemisches ist indess noch viel geringer als die der einfachen Salze, sodass die Untersuchungen vorzugsweise mit dem Kaliumacetat durchgeführt wurden.

Die Elektrolyse wurde in einem weiten Rohr vorgenommen, in dem zwei kreisrunde Platinelektroden im Abstande von 8 mm etagenförmig übereinander angeordnet wurden. Die Temperatur der Schmelze

betrug am Beginn der Elektrolyse 320° und stieg während derselben um 5°. Die beobachtete Klemmenspannung war 8 Volt, die Stromstärke 0.2 Ampère, nach Beendigung der Elektrolyse erwies sich die Kathode mit einem sammtschwarzen Kohlenüberzug bedeckt. Die Gase wurden in einer Drehschmidt'schen Absorptionskugel aufgefangen, im Hempel-Petterson'schen Apparate analysirt, wobei die Bestimmung des Wasserstoffs durch Absorption mittels metallischem Palladium, die des Kohlenwasserstoffes durch Verbrennung mit Sauerstoff in einer Drehschmidt'schen Palladiumdrahtcapillare ausgeführt wurde.

In 32.6 ccm Gas wurden gefunden:

6.8 ccm Kohlensäure = 20.86 pCt.
14.2 ccm Wasserstoff = 43.56 pCt.
17.4 ccm Contraction } nach der Verbrennung mit Sauerstoff.
8.45 ccm Kohlensäure }

Verhältniss von Contraction: zu $CO_2 = 2.06 : 1$, für Methan $= 2 : 1$, nach

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$: Methanmenge $= CO_2 = 8.45$ ccm oder
1 Vol. 2 Vol. 1 Vol. 25.92 pCt.
3 Vol.

Der Rest von 3.15 ccm = 9.66 pCt. ist Luft.

Hier, wie bei den anderen Gasanalysen konnte ein stöchiometrisches Verhältniss von Kohlensäure zu Wasserstoff und Kohlenwasserstoff nicht constatirt werden.

b) Einwirkung von metallischem Kalium auf geschmolzenes Kaliumacetat.

In einem mit einem seitlichen, horizontalen Stutzen versehenen, schwer schmelzbaren Glasrohr wird Kaliumacetat vorsichtig eingeschmolzen. An dem seitlichen Stutzen ist ein Gasabsorptionsgefäss angeschlossen, andererseits geht durch den aufgesetzten Stopfen des Glasrohrs ein Victor Meyer'sches Fallrohr von T-Form mit seitlichem Glasstab hindurch. Auf dem Glasstab ruht ein Röhrchen mit metallischem Kalium, das nach beendetem Einschmelzen in die Schmelze fallen gelassen wird. Das Kalium fliesst sofort aus; es erfolgt eine lebhafte Gasentwickelung, die Schmelze trübt sich und wird undurchsichtig. Die Temperatur steigt, das Erhitzen wird auf kurze Zeit unterbrochen. Das Undurchsichtigwerden der Schmelze beruht auf Kohleabscheidung, wie denn auch der ganze Process unter tiefgreifender Zersetzung vor sich geht.

40 ccm angewandtes Gas:

17.41 ccm Wasserstoff = 43.53 pCt.
8.99 ccm Contraction } nach der Verbrennung mit Sauerstoff.
4.70 ccm Kohlensäure }

Verhältniss von Contraction zu $CO_2 = 1.88 : 1$, für Methan berechnet 2:1.
für Aethan » 1.25:1.

Methanmenge = CO_2 = 4.70 = 11.75 pCt., der Rest von 17.89 ccm = 44.72 pCt. ist Luft.

Auch hier liegt unzweideutig in der Hauptmenge Methan vor. sodass man den sicheren Rückschluss ziehen kann, dass mit Rücksicht auf die Gleichheit der Erscheinungen bei Elektrolyse und directer Einwirkung metallischen Kaliums auf geschmolzenes Kaliumacetat die Vorgänge dem gleichen Reactionsschema folgen.

Die durch Einwirkung von Alkalimetall auf geschmolzenes Kaliumacetat erhaltene Schmelze enthält Kaliumcarbonat. Am seitlichen Stutzen des Zersetzungsgefässes wird ein Kühler aufgesetzt und an diesen ein Chlorcalciumrohr und Natronkalkrohre geschaltet. Durch den Stopfen des Gefässes geht neben dem Fallrohr noch ein Tropftrichter. Während des Einschmelzens wird kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet, nach erfolgter Einwirkung des Kaliums erstarren gelassen. Es wird Wasser einfliessen gelassen, die Schmelze gelöst und die Kohlensäurebestimmung durchgeführt:

15.704 g Kaliumacetat eingeschmolzen,
0.2547 g Kalium eingetragen,
0.0430 g Zunahme des Natronkalkrohrs.

Es sind demnach 29.9 pCt. des verwendeten Kaliums zur Carbonatbildung herangezogen worden. Ein angestellter Leerversuch ergab nur geringe Zunahme des Natronkalkrohrs.

c) Propionsaures Kalium.

Die Einwirkung metallischen Kaliums konnte auch auf propionsaures Kalium ausgedehnt werden, während von einer Untersuchung der Elektrolyse abgesehen werden musste, da das Salz sich hierbei tiefgreifend zersetzt. In den entstehenden Producten sind dann ungesättigte, d. h. durch Oleum absorbirbare Kohlenwasserstoffe enthalten; auch ammoniakalische Kupferchlorürlösung absorbirt ein kleines Gasquantum, was auf die Bildung von Kohlenoxyd schliessen lässt.

Die Einwirkung von Kalium auf geschmolzenes Kaliumpropionat wurde im gleichen Apparate wie die Zersetzung des Acetats vorgenommen.

Angewandte Gasmenge: 53.4 ccm.
Gefunden: 37.6 ccm Wasserstoff = 70.41 pCt.
26.0 ccm Contraction } nach der Verbrennung mit Sauerstoff.
22.2 ccm Kohlensäure }

Verhältniss zwischen Contraction zu Kohlensäure gefunden zu: 1.17:1, für Aethan nach $2C_2H_6 + 7O_2 = 4CO_2 + 6H_2O$ berechnet zu 1.25:1.

$$\underbrace{2\text{ Vol.} \quad 7\text{ Vol.}}_{9\text{ Vol.}} \quad 4\text{ Vol.}$$

Aus vorstehender Gleichung: Aethan = $\frac{CO_2}{2}$ = 11.1 ccm = 20.79 pCt.
Der Rest von 4.7 ccm = 8.80 pCt. ist Luft.

Es geht auch hier der Process der Einwirkung von Kalium auf Kaliumpropionat in gleicher Weise, wie bei den Acetaten, vor sich, d. h. unter Bildung des um ein Kohlenstoffatom ärmeren, der Säure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs.

d) Aromatische Carbonsäuren.

Die von Schall und Klien[1]) gezeigte Bildung von Nitrobenzol bei der Elektrolyse einer Lösung von *o*-nitrobenzoësaurem Kalium in geschmolzener *o*-Nitrobenzoësäure ist analog der Bildung von Methan aus Acetaten zu betrachten. Die an der Elektrolyse der wässrigen Salzlösungen von Carbonsäuren gemachten Beobachtungen liessen hier das Auftreten von *o,o*-Dinitrodiphenyl an der Anode durch Zusammenschluss zweier ungesättigter Kohlenwasserstoffreste erwarten. An dessen Stelle bildet sich aber Nitrobenzol; auch hier tritt die gleiche Erscheinung ein, dass der der Carbonsäure zu Grunde liegende Kohlenwasserstoff, hier Nitrobenzol, sich bildet. Die diesbezüglichen Versuche, diese Erscheinung durch directe Einwirkung von Kalium auf geschmolzene *o*-Nitrobenzoësäure zu reproduciren, waren von Erfolg begleitet. Auch hier bildet sich das Nitrobenzol und, wie zu erwarten war, in gleicher Weise bei der Reaction mit *m*-Nitrobenzoësäure.

o-Nitrobenzoësäure wird in einem Kölbchen vorsichtig eingeschmolzen und etwas Kaliumcarbonat eingetragen, wobei lebhafte Kohlensäureentwickelung stattfindet. Wird nun metallisches Kalium in die Schmelze geworfen, so tritt unter Feuererscheinung eine heftige Reaction ein. Es entwickeln sich schwarze Dämpfe, die intensiv nach Nitrobenzol riechen. Werden die Dämpfe in ein grösseres Gefäss geleitet, so setzen sie schwarzen Staub ab, der neben Kohle wahrscheinlich das von Löb[2]) beschriebene Einwirkungsproduct von Alkalimetall auf Nitrobenzol in benzolischer Lösung enthält. Das Nitrobenzol condensirt sich auch in Form kleiner, brauner Tröpfchen. Nach Aufnahme in alkoholischem Kali wird die Flüssigkeit der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, der verdunstete Aetherauszug mit Salpetersäure-Schwefelsäure-Gemisch nitrirt, das gebildete Dinitrobenzol in Bismarckbraun übergeführt.

Zur weiteren Identificirung wurde die Ueberführung in Anilin und Kuppelung mit Sulfanilsäure herangezogen. In gleicher Weise

---

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 5, 256.

[2]) Diese Berichte 30, 1572 [1897].

wurde m-Nitrobenzoësäure untersucht und die Bildung von Nitrobenzol constatirt.

Eine weitere Mittheilung von Schall über die Elektrolyse aromatischer Carbonsäuren liegt in der Bildung von Diphenyl bei der Elektrolyse von Natriumbenzoat, gelöst in geschmolzener Benzoësäure, vor[1]). Man wird nicht fehlgehen, wenn man diese Bildung von Diphenyl vorzugsweise pyrochemischen Reactionen zuweist, indem es aus dem primär gebildeten Benzol entsteht. Auch hier zeigt es sich, dass bei der Einwirkung von Kalium auf geschmolzene Benzoësäure geringe Mengen Benzol gebildet werden. Wir haben also den gleichen Vorgang wie bei der o-Nitrobenzoësäure anzunehmen, gleichzeitig aber die Bildung von Diphenyl der durch die Stromwärme bedingten Erhitzung des Elektrolyten zuzuschreiben.

Die Bildung des der Carbonsäure zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffs, durch die Einwirkung von Alkalimetall auf die geschmolzene Carbonsäure resp. deren Salze, scheint eine allgemein gültige Reaction zu sein. Es lässt sich in manchen Fällen schwer unterscheiden, ob diese Bildung auf durchgreifende Reaction des Alkalimetalls zu setzen ist oder theilweise bedingt ist durch die durch die Reaction herbeigeführte Temperatursteigerung.

Gerade die Einwirkung auf aromatische Säuren, wie Salicylsäure, Anthranilsäure, theilweise auch Benzoësäure, die bei der Destillation bereits die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe liefern, kann nur auf Grund quantitativer Versuche eindeutig entschieden werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, 15. Januar 1904. Elektrochemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

54. M. Dünschmann: Ueber Anthrachinon-α-monosulfosäure.

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Im Heft Nr. 16 des vorigen Jahrganges dieser Berichte (S. 4194) veröffentlicht M. Iljinski eine Abhandlung über die Darstellung isomerer α-Sulfosäuren des Anthrachinons unter Anwendung von Quecksilber als Contactsubstanz.

Im Eingange seiner Mittheilung behauptet er, dass es bisher unmöglich war, durch Sulfiren von Anthrachinon zu anderen als in der m-Stellung substituirten Derivaten zu gelangen, und stützt sich dabei

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 6, 102.

auf eine Angabe von Gnehm in seiner Bearbeitung der Anthracenfarbstoffe für das Richard Meyer'sche Handbuch.

Es wurde wohl bisher allgemein angenommen, dass beim Sulfiren auf »Blaustich« ausser der β-Monosulfosäure nur die beiden β-Disulfosäuren 2.6 und 2.7, je nach der Stärke des verwendeten Oleums und der beim Sulfiren eingehaltenen Temperatur in wechselnden Mengen, entstehen. Die Reaction ist aber in Wirklichkeit nicht so einfach. Neben den β-Sulfosäuren entsteht die α-Monosulfosäure, wenn auch in geringerer Menge, und daneben werden in Folge der nicht zu vermeidenden oxydirenden Wirkung des Schwefelsäureanhydrids auch noch Oxysulfosäuren, insbesondere eine gut charakterisirte Oxyanthrachinondisulfosäure, gebildet.

Die Reindarstellung der α-Monosulfosäure wird durch den Umstand erschwert, dass man es mit einem Gemenge der verschiedensten Sulfosäuren zu thun hat, deren Löslichkeitsverhältnisse zum Theil sehr nahe liegen. Hat man den grössten Theil »Silbersalz« (Natriumsalz der gewöhnlichen β-Monosulfosäure) durch Einengen der Laugen und Krystallisirenlassen abgetrennt, so kann man durch weiteres Eindampfen und Krystallisirenlassen bewirken, dass die Endlauge im wesentlichen nur noch die durch die grosse Löslichkeit ihres Natriumsalzes ausgezeichnete 2.7-Disulfosäure enthält. Die mittlere Fraction bildet dann ein Gemenge von vorwiegend 2.6-anthrachinondisulfosaurem mit α- und β-anthrachinonmonosulfosaurem Natrium und den Natriumsalzen von Oxyanthrachinonsulfosäuren. Versetzt man eine heiss gesättigte Lösung dieses Salzgemenges mit 10 pCt. einer 45-procentigen Natronlauge und lässt auf 50—55° abkühlen, so scheidet sich der grösste Theil des 2.6-disulfosauren Natriums mit dem »Silbersalz« aus. Aus der Mutterlauge krystallisirt beim Erkalten α-monosulfosaures Natrium. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwach sodaalkalischer Lösung erhält man es rein, in meist goldgelb schimmernden Blättchen. Es ist in reinem Zustande bedeutend schwerer löslich als das »Silbersalz«.

β-Monosulfosaures Natrium.

100 ccm einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung enthalten 21 g Salz.
100 » » kalt » » » » 0.83 g Salz.

α-Monosulfosaures Natrium.

100 ccm einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung enthalten 5.1 g.
100 » » kalt » » » » 0.58 g.

Die α-Monosulfosäure zeigt ferner einen bemerkenswerthen Unterschied gegenüber der Säure des »Silbersalzes« in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und Zinkstaub. Uebergiesst man α-Salz mit Ammoniak und setzt etwas Zinkstaub hinzu, so entsteht eine tief rothgelbe

Färbung, während das β-Salz im gleichen Falle eine braungelbe Färbung giebt.

Der Nachweis der α-Stellung wurde dadurch erbracht, dass das Salz durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck nach dem den Höchster Farbwerken patentirten Verfahren (D. R.-P. 106505) in Erythroxyanthrachinon übergeführt wurde. Auch hierbei zeigt sich die grössere Reactionsfähigkeit der α-Verbindungen, da die Abspaltung der Sulfogruppe schon bei 130—140° vor sich geht, während Kalkmilch bei dieser Temperatur auf »Silbersalz« noch ohne Einwirkung ist.

Die Existenz der α-Monosulfosäure ist uns schon seit längerer Zeit bekannt. Dies war für mich der Grund, nach einer directen Darstellungsmethode der α-Sulfosäuren zu suchen, die von mir anfangs October 1902 ebenfalls in der Anwendung von Quecksilber als Contactsubstanz gefunden wurde[1]).

Es dürfte nach Vorstehendem der Satz, dass beim Sulfiren von Anthrachinon nur β-Sulfosäuren entstehen, dahin zu modificiren sein, dass überwiegend β-Sulfosäuren entstehen. Es war ja von vornherein ziemlich unwahrscheinlich, dass sich beim Sulfiren keine α-Derivate bilden sollten, da beim Nitriren von Anthrachinon bekanntermaassen α-Derivate entstehen und Nitro- und Sulfo-Gruppen bei Substitutionen im allgemeinen zunächst dieselben Stellungen einnehmen.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

55. Friedrich J. Alway: Ueber Nitrosobenzoësäuren.

[Vorläufige Mitth.[2]) aus dem chem. Labor. der Nebraska Wesleyan Univers.]

(Eingegangen am 18. Januar 1904.)

Vor kurzer Zeit habe ich die Darstellung von *o*-, *m*- und *p*-Nitrosobenzoësäureestern[3]) aus den entsprechenden Nitrobenzoësäureestern beschrieben. Nach ähnlichem Verfahren kann man die Nitrosobenzoësäuren nicht erhalten, da sie mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Ciamician und Silber[4]) haben *o*-Nitrosobenzoësäure durch die Ein-

---

[1]) Das Verfahren bildet die Grundlage für verschiedene Patente und Patentanmeldungen der Höchster Farbwerke (D. R.-P. 148875, Verfahren zur Darstellung von 1.5- bezw. 1.8-Amidooxyanthrachinon etc.).

[2]) Eine ausführliche Wiedergabe meiner Untersuchungen über die Nitrosoverbindungen wird in der nächsten Zeit an anderer Stelle erfolgen.

[3]) Diese Berichte 36, 2312 [1903].

[4]) Diese Berichte 34, 2040 [1901]; 35, 1080, 1897, 3596 [1902].

wirkung von Licht auf Lösungen von *o*-Nitrobenzaldehyd erhalten. Sie wurde vorher von E. Fischer[1]) durch Oxydation des aus Benzoïnoxim erhaltenen Phenyloxyindols mit Kaliumpermanganat dargestellt.

p-Nitroso-benzoësäure, $NO.C_6H_4.COOH$.

p-Nitrobenzoësäure (1 Mol.) wird in Alkohol gelöst und mit Essigsäure (etwa 6 Mol.) versetzt. Zu dieser Lösung wird Zinkstaub (2 At.) in kleinen Portionen gefügt. Die so erhaltene gelbe Lösung der *p*-Hydroxylaminobenzoësäure wird in eine kalte, zehnprocentige Eisenchloridlösung gegossen und die Mischung bis auf 45° erwärmt. Der dann gebildete Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gut gewaschen und endlich mit gewöhnlichem Alkohol ausgekocht. Die Nitrosobenzoësäure löst sich auf, während eine graue, unlösliche Substanz hinterbleibt. Aus dem grünen Filtrat scheidet sich beim Stehen die *p*-Nitrosobenzoësäure aus. Sie bildet ein gelbes Pulver ohne deutliche Krystallform, färbt sich über 250° dunkel, schmilzt aber nicht; in heissem Eisessig, Benzol, Alkohol und Aceton ist sie sehr schwer löslich. In frisch zubereitetem Zustande ist die Säure in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. (Dieses Verhalten erinnert an *p*-Nitrosobenzaldehyd.) Mit Ammoniak giebt sie eine gelbgrüne Lösung. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Mit Anilin und Eisessig erhitzt, bildet sie *p*-Benzoësäure-azobenzol, $C_6H_5.N:N.C_6H_4.COOH$, das schon auf andere Weise[2]) erhalten worden ist.

0.2830 g Sbst.: 23.7 ccm N (14°, 730 mm).

$C_7H_5O_3N$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.4.

m-Nitroso-benzoësäure, $NO.C_6H_4.COOH$.

Die Reduction der *m*-Nitrobenzoësäure und die Oxydation der entstehenden *m*-Hydroxylaminobenzoësäure werden ebenso ausgeführt wie in dem Falle der *p*-Verbindung. Beim Kochen des Oxydationsproductes mit Alkohol bleibt ein grauer, fester Körper ungelöst. Aus dem grünen, alkoholischen Filtrat scheidet sich die *m*-Nitrosobenzoësäure als weisse, feste Substanz ohne deutliche Krystallform aus. Sie färbt sich über 230° dunkel, ohne zu schmelzen, und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

0.1092 g Sbst.: 9.1 ccm N (14°, 723 mm).

$C_7H_5O_3N$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.3.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2064 [1896].

[2]) Diese Berichte 19, 3023 [1886]; Ann. d. Chem. 303, 384 [1881].

Mit *p*-Toluidin bildet sie *p*-Toluol-azo-*m*-benzoësäure, $CH_3.C_6H_4.N:N.C_6H_4.COOH$, welche Löb[1]) auf anderem Wege erhalten hat.

Nach derselben Methode habe ich die weisse *m*-Nitrosozimmtsäure, $NO.C_6H_4.CH:CH.COOH$, erhalten. Der grüne *m*-Nitrosozimmtsäuremethylester lässt sich nach dem schon beschriebenen Verfahren[2]) aus dem *m*-Nitrozimmtsäuremethylester darstellen.

University Place, (Neb., U. S. A.), am 4. Januar 1904.

---

56. Alexander Ellinger: Ueberführung von Diaminopropionsäure in Isoserin.

[Aus d. Univ.-Labor. f. medic. Chem. u. exp. Pharmakol. zu Königsberg i. Pr.]

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Nachdem es Emil Fischer im Verein mit seinen Schülern Skita[3]) und Dörpinghaus[4]) gelungen ist, das von Cramer[5]) bei der Spaltung des Seidenleims entdeckte Serin, die α-Amino-β-oxypropionsäure, auch unter den hydrolytischen Zersetzungsproducten des Seidenfibroïns und des Horns aufzufinden, hat die bisher so wenig studirte Klasse der Oxyaminofettsäuren für die physiologischen Chemiker ein erhöhtes Interesse gewonnen. Es liegt der Gedanke nahe, dass unter den Spaltungsproducten der Eiweiss- und eiweissähnlichen Substanzen sich vielleicht noch weitere Repräsentanten dieser Körperklasse auffinden lassen, wenn dieselben erst näher bekannt geworden und Isolirungsmethoden für sie aufgefunden sind.

Von diesem Gesichtspunkte ausgehend, habe ich begonnen, die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diaminofettsäuren zu untersuchen, insbesondere auf das Monochlorhydrat des Ornithins (α, δ-Diaminovaleriansäure) und des Lysins (α, ε-Diaminocapronsäure). Um aber für diese Versuche, welche schon hinsichtlich der Beschaffung reichlichen Ausgangsmaterials Schwierigkeiten bieten und lange Zeit in Anspruch nehmen, Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich zunächst die Einwirkung von Silbernitrit auf das leichter zugängliche Monobromhydrat der Diaminopropionsäure studirt. In diesem Falle sind die beiden Oxyaminosäuren, deren Entstehung man erwarten dürfte, das Serin und das Isoserin, in ihrer Constitution bekannt, und namentlich dank der Untersuchung von E. Fischer und H. Leuchs[6]) durch leicht erkennbare

---

[1]) Diese Berichte 31, 2204 [1898]. [2]) Diese Berichte 36, 2313 [1903].

[3]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 36, 462.

[4]) ebenda 35, 221. [5]) Journ. für prakt. Chem. 96, 76 [1865].

[6]) Diese Berichte 35, 3787 [1903].

Derivate wohl charakterisirt, sodass aus dem Verhalten des Monobromhydrats der Diaminopropionsäure Analogieschlüsse für die Frage gewonnen werden konnten, ob die der Carboxylgruppe benachbarte oder die entferntere Aminogruppe bei der Einwirkung von Silbernitrit gegen Hydroxyl ausgetauscht würde.

Meine bisherigen, noch keineswegs vollkommen abgeschlossenen Versuche haben nun ergeben, dass sich aus den Reactionsproducten Isoserin relativ leicht gewinnen lässt, während mir den Nachweis von Serin bisher nicht gelungen ist. Freilich betrug die Ausbeute an der Oxyaminosäure nur etwa 20 pCt. der theoretischen Menge; da aber zweifellos Nebenreactionen nicht im Spiele sind, so dürfte die Umsetzung im wesentlichen nach der folgenden Gleichung verlaufen:

$$NH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH, HBr + AgNO_2$$
$$= NH_2.CH_2.CH(OH).COOH + AgBr + N_2 + H_2O.$$

Wenn ich mir über diesen Befund schon jetzt eine Mittheilung erlaube, so geschieht dies wesentlich mit Rücksicht darauf, dass C. Neuberg und Silbermann, wie ich durch briefliche Benachrichtignng von Hrn. Neuberg erfahren habe, von anderen Gesichtspunkten aus die Einwirkung von salpetriger Säure auf Diaminopropionsäure untersucht und eine Veröffentlichung ihrer Befunde der Gesellschaft in Aussicht gestellt haben[1]), und weil ich mir die ungestörte Fortsetzung meiner Versuche mit Ornithin und Lysin sichern möchte.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung diente das Monobromhydrat der Diaminopropionsäure, welches ich mir z. Th. selbst nach der Vorschrift von Klebs[2]) durch Erhitzen von Dibrompropionsäure mit wässrigem Ammoniak im Rohr bereitete, z. Th. auf meine Bitte von der Firma C. A. F. Kahlbaum in liebenswürdiger Weise dargestellt wurde.

5 g des Salzes wurden in etwa 150 ccm Wasser gelöst und in die Lösung allmählich 4.17 g lufttrocknes Silbernitrit eingetragen. Nach etwa ½ Stunde war Entwickelung von Gasblasen bemerkbar. Das Gemenge wurde 3—4 Tage lang bei 40° in einem Wärmekasten stehen gelassen, bis beim Umschütteln keine deutliche Gasentwickelung mehr auftrat. Die Lösung, welche einen schwachen aber deutlichen Aldehydgeruch zeigte[3]), wurde vom Bromsilber abfiltrirt. Sie gab noch eine minimale Bromidreaction und enthielt, wie die Blaufärbung mit Jodzinkstärkelösung zeigte, noch beträchtliche Mengen salpetriger Säure. Wie ich bei anderen Versuchen constatirte, lässt sich die weitere Umwandelung des salpetrigsauren Salzes der Diaminopropionsäure

---

[1]) Vergl. S. 341 dieses Heftes. Die Red.

[2]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 301.

[3]) Beim Kochen der Lösung destillirt ein Aldehyd mit den Wasserdämpfen über; das Destillat gab einen schönen Silberspiegel.

unter Stickstoffentwickelung bis zum Verschwinden der Reaction auf salpetrige Säure treiben, wenn man die Lösung mehrere Stunden in offener Schale auf dem Wasserbade eindampft. Dabei bilden sich aber dunkel gefärbte, nicht krystallisirende Producte, sodass ich es vorzog, unbekümmert um die Anwesenheit des Nitrits, die gelbe Lösung im Vacuum bei 45° bis zur Krystallisation einzuengen. Der Rückstand wurde an der Pumpe energisch abgesaugt.

Die syrupöse Mutterlauge wurde eiskalt mit dem gleichen Volumen kalten Alkohols versetzt. Aus der nunmehr abgeschiedenen theils krystallinischen, theils syrupösen Substanz, sowie aus der abgegossenen, alkoholisch-wässrigen Mutterlauge konnten durch Stehen im Vacuumexsiccator noch weitere Krystallfractionen erhalten werden, welche, da sie unter dem Mikroskope den gleichen Anblick gewährten (rhombische, etwas abgerundete Tafeln), mit der ersten Krystallfraction vereinigt wurden.

Durch Umkrystallisiren aus sehr wenig Wasser gelang es, ein analysenreines Product zu gewinnen, welches alle Eigenschaften des Isoserins zeigte. Die Substanz schmolz bei 241°, nachdem bei 234° bei schnellem Erhitzen eine Bräunung aufgetreten war.

0.1931 g Sbst.: 0.2418 g CO_2, 0.1187 g H_2O. — 0.1300 g Sbst.: 14.8 ccm N (14.5°, 767 mm).

$C_3H_7O_3N$.	Ber.	C 34.26, H 6.73, N 13.32.
	Gef.	» 34.15, » 6.73, » 13.49.

Die reine Substanz war geschmacklos und schon durch diese bequem zu ermittelnde Eigenschaft erwies sie sich vom süss schmeckenden Serin verschieden, dessen Schmelzpunkt dem des Isoserins sehr nahe liegt.

Zur sicheren Identificirung wurden aber auch noch das Kupfersalz und die Phenylcyanatverbindung bereitet. Dazu wurden Präparate verschiedener Darstellungen benutzt, bei welchen die Umwandlung der Oxyaminosäure zum Theil bei Siedetemperatur vorgenommen und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft war, bei welchen auch der zurückbleibende Syrup mit Methylalkohol durchgeknetet und einer Behandlung mit Thierkohle unterworfen war.

Das Kupfersalz wurde durch Kochen der wässrigen Lösung mit Kupferoxydhydrat dargestellt. Die vom überschüssigen Kupferhydroxyd abfiltrirte Lösung wurde im Vacuumexsiccator bis zum Syrup eingedunstet und durch Impfen mit einigen Kryställchen des Salzes, das bei einer anderen Darstellung erhalten war, zur Krystallisation gebracht. Die Krystalle wurden nochmals in wenig Wasser gelöst, im Exsiccator stark, aber nicht bis zur syrupösen Consistenz, concentrirt und abermals durch Impfen die Krystallisation eingeleitet. Von der

Mutterlauge wurde das in dunkelblauen Nadeln krystallisirende Salz durch Streichen auf Thon getrennt und analysirt.

E. Fischer und Leuchs[1]) geben an, dass von den 3 Molekülen Krystallwasser, welche das Salz enthält, der grösste Theil (20.76 pCt.) bei 110°, der Rest vollständig erst bei 170° entweicht. Das von mir analysirte Salz verlor bei 110° 20.2 pCt. Wasser, beim Erhitzen auf 170—175° während zweier Stunden trat indessen schon eine weitergehende Zersetzung ein. Dass trotzdem auch ich ein Salz von der Zusammensetzung $C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$ in Händen hatte, zeigt die Kupferbestimmung.

0.2652 g Sbst.: 0.0968 g CuO.

$C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$. Ber. Cu 28.82. Gef. Cu 28.77.

Die Phenylcyanat-Verbindung wurde genau nach der Vorschrift von E. Fischer und Leuchs hergestellt und aus heissem Wasser zweimal umkrystallisirt. Sie zeigte den Schmp. 180°.

0.1515 g Sbst.: 0.2985 g CO_2, 0.0791 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 15.9 ccm N (13°, 766 mm).

$C_{10}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 53.54, H 5.41, N 12.49.
Gef. » 53.85, » 5.81, » 12.54.

Die Untersuchung der Mutterlaugen des Isoserins hat, wie ich schon oben angedeutet habe, bisher nicht zur Auffindung fassbarer Producte geführt. Es wurde versucht, durch Schütteln der alkalisch gemachten Mutterlauge mit ätherischer Lösung von β-Naphtalinsulfochlorid nach der Vorschrift von E. Fischer und Bergell[2]) β-Naphtalinsulfoserin zu isoliren. Von 8 g Naphtalinsulfochlorid, welche zur Reaction mit der Mutterlauge verwandt waren (Ausgangsmaterial 5 g Diaminopropionsäure-Bromhydrat), konnten fast 6.5 g unverändert aus dem Aether wiedergewonnen werden. Schon daraus ergiebt sich, dass, wenn Serin in der Lösung vorhanden war, es sich jedenfalls nur in sehr geringer Menge vorfand. Die schmierige Ausscheidung von Naphtalinsulfoverbindungen, welche sich auf Ansäuern der Lösung bildet, war recht gering. Dabei darf man wohl annehmen, dass sie zum Theil noch aus β-Naphtalinsulfo-isoserin bestand; denn wie ich mich überzeugt habe, verbindet sich auch das Isoserin leicht mit Naphtalinsulfochlorid. Ein reines Product konnte weder aus der genannten schmierigen Abscheidung noch aus dem Aetherauszug der sauren Lösung erhalten werden, obwohl der Aether wenigstens eine fast durchgehends krystallinische Substanz im Gewicht von 0.12 g zurückliess.

---

[1]) Diese Berichte 35, 3795. [2]) loc. cit., 3779 [1902].

Gegen das Vorhandensein von Serin in der Mutterlauge spricht auch das Fehlen eines süssen Geschmacks, wiewohl selbstverständlich diesem Argument keine grosse Bedeutung beizumessen ist, da der Geschmack einer beigemengten Substanz den des Serins verdecken konnte.

Auf Glycerinsäure wurde in den Mutterlaugen bisher ebenfalls ohne Erfolg gefahndet.

---

57. C. Neuberg und M. Silbermann: Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. I. Ueber *d*- und *l*-Glycerinsäure.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Pathologischen Instituts der Universität Berlin.)

[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.]

Während von dem niedrigsten Zucker mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, vom Glycerinaldehyd, bisher die optisch-activen Componenten nicht erhalten sind, kennt man die von diesen derivirenden optisch-activen Formen der Glycerinsäure bereits längere Zeit. Dieselben sind bisher nur mittels biologischer Methoden, durch Pilzgährung, aus dem gewöhnlichen, racemischen Product dargestellt; zuerst beschrieb Lewkowitsch[1]) die *l*-Glycerinsäure, welche durch Vegetation von Penicillium glaucum auf Lösungen von *r*-Glycerinsäure entsteht, dann Frankland und Frew[2]) die *d*-Säure, die in analoger Weise durch den Bacillus äthaceticus erzeugt wird. Nur die Letztere ist eingehend untersucht, sie hat Frankland und seinen Mitarbeitern zur Darstellung einer grossen Reihe von Derivaten gedient[3]). Die Erfahrungen der letzten Jahre haben jedoch gezeigt, dass die Bereitung optisch-activer Formen mit Hülfe der biologischen Verfahren vielfach keine Garantie für die Reinheit der betreffenden Substanzen, insbesondere nicht für völlige Freiheit vom Racemkörper, bietet.

Die Angaben von Lewkowitsch für die *l*-Säure entziehen sich der Controlle, da dieser Autor keine Daten über die Grösse des Drehungsvermögens mitgetheilt hat; Frankland und Frew (l. c.) haben für die specifische Drehung von *d*-Glycerinsäure den Werth

$$[\alpha]_D = +2^\circ 14'$$

angegeben.

Bei Versuchen über die Einwirkung von Kalk auf *d*-Glucuronsäure, über die demnächst in der Zeitschrift für physiologische Chemie berichtet wird, haben C. Neuberg und W. Neimann

---

[1]) Diese Berichte 16, 2720 [1883]. [2]) Chem. Soc. 59, 96 [1891].
[3]) Chem. Soc. 63, 65, 69 etc.

neben anderen Producten optisch-active Glycerinsäure erhalten, deren Baryumsalz eine specifische Drehung von + 17.1° aufwies. Für das entsprechende Salz der *d*-Säure gaben Frankland und Appleyard[1]) nur $[\alpha]_D = -10.01^0$ an. Da die analytischen Daten keinen Zweifel an der Reinheit der stärker drehenden, aus *d*-Glucuronsäure erhaltenen Verbindung lassen, haben wir versucht, durch Darstellung von optisch-activer Glycerinsäure auf rein chemischem Wege den bestehenden Widerspruch aufzuklären.

Die Spaltung der inactiven Glycerinsäure gelingt leicht nach der Alkaloïdmethode.

225 g Brucin werden in der gerade nöthigen Menge heissem Alkohol gelöst und mit 50 g Glycerinsäure versetzt. Nach einigem Stehen schied sich in der Kälte glycerinsaures Brucin aus, das abgesaugt und noch viermal aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Diese Verbindung wurde in Wasser gelöst und mit Barytwasser in geringem Ueberschuss versetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde das ausgeschiedene Brucin durch Absaugen, der in Lösung befindliche Antheil durch mehrfaches Ausschütteln mit Chloroform entfernt, und Kohlensäure bis zur Sättigung eingeleitet. Die eingeengte Flüssigkeit wurde dann zur Abscheidung gelösten Baryumcarbonats zum Sieden erhitzt, filtrirt und auf ein kleines Volumen verdampft. Beim Versetzen mit Alkohol fiel das glycerinsaure Baryum in festen weissen Krystallen aus, die abgesaugt und aus wässriger Lösung durch Alkohol wieder zur Abscheidung gebracht wurden.

Die Analyse der im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid und dann bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab:

0.1683 g Sbst.: 0.1287 g CO_2 und 0.0455 g H_2O. — 0.1442 g Sbst.: 0.0973 g $BaSO_4$.

$C_6H_{10}O_8Ba$. Ber. C 20.75, H 2.89, Ba 39.48.
Gef. » 20.87, » 2.98, » 39.52.

Bei der Drehungsbestimmung wurde gefunden für eine Lösung, die in 10.0 ccm 0.7704 g enthielt:

$$[\alpha]_D = -17.38^0$$
$$(\alpha = -1.34^0,\ l = 1).$$

Da das aus Glucuronsäure dargestellte glycerinsaure Baryum unter gleichen Bedingungen ein zwar entgegengesetztes, aber ebenso grosses Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +17.1^0$) aufweist, ist an der Reinheit der Verbindung nicht zu zweifeln.

Die Mutterlauge von jener als *d*-glycerinsaures[2]) Brucin zu bezeichnenden Verbindung schied beim Stehen noch eine kleine Portion

---

[1]) Chem. Soc. 63, 298 [1893].

[2]) Die aus dem reinen linksdrehenden Baryumsalz in Freiheit gesetzte Glycerinsäure ist rechtsdrehend.

unreineren Salzes aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit ergab beim Einengen eine Fraction, die in das Baryumsalz verwandelt, in 10-proc. Lösung nur noch ca. -0.5^{0} drehte. Durch fortgesetzte fractionirte Krystallisation haben wir eine *l*-Glycerinsäure erhalten, deren Baryumsalz im höchsten Falle

$$[\alpha]_D = +8.75^{0}$$
$$(\alpha = 1.20^{0},\ l = 1,\ c = 13.71)$$

zeigte.

Von einer weiteren Reinigung haben wir abgesehen, da sie für den vorliegenden Zweck nicht in Betracht kam.

Die Bildung der *d*-Glycerinsäure aus *d*-Glucuronsäure unter der Einwirkung von Kalk gestattet bei der Complicirtheit der Reaction keinen Schluss, ob zwischen beiden Verbindungen hinsichtlich der Configuration eine Beziehung im Sinne der Formeln:

$$\begin{array}{ccccc} & OH & H & OH & OH \\ COH- & C & C & C & C-COOH, \\ & H & OH & H & H \end{array} \qquad \begin{array}{cc} & OH \\ CH_2(OH)- & C-COOH, \\ & H \end{array}$$

d-Glucuronsäure   *d*-Glycerinsäure

besteht; wir sind damit beschäftigt, einen solchen Zusammenhang auf einem Wege herzustellen, der secundäre Umlagerungen im Molekül ausschliesst.

---

58. C. Neuberg und M. Silbermann: Untersuchungen in der Glycerinsäurereihe. II. Die Verwandlung von Diaminopropionsäure in Isoserin.

[Aus dem chem. Laboratorium des Patholog. Instituts der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Die optisch-activen Formen der Glycerinsäure, $CH_2(OH).CH(OH).COOH$, beanspruchen nicht nur als Muttersubstanzen von *d*- und *l*-Glycerinaldehyd Interesse, sondern auch wegen ihrer nahen Beziehung zu einer ganzen Reihe von physiologisch wichtigen Substanzen, wie Proteïn-Cysteïn, $CH_2(SH).CH(NH_2).COOH$, Steincysteïn, $CH_2(NH_2).CH.(SH).COOH$, Serin, $CH_2(OH).CH(NH_2).COOH$, Alanin, $CH_3.CH(NH_2).COOH$ und Milchsäure, $CH_3.CH(OH).COOH$. Im Hinblick auf die Frage der physiologischen Zuckerbildung aus Eiweiss, die durch die Erkenntniss in ein neues Stadium getreten ist, dass nicht die Glucosamincomponente der Proteïnstoffe, sondern die Aminosäuren hierfür in erster Linie in Betracht kommen, hat die Herstellung

von Beziehungen zwischen den genannten Substanzen oder ihren Umwandlungsproducten — der Thierkörper kann aus Alanin Milchsäure bilden [1]) — und den Zuckerarten bezüglich der Configuration eine gewisse Bedeutung.

Die erste experimentelle Verknüpfung einer Aminosäure mit den Zuckern haben Neuberg und Wolff [2]) durch Verwandlung der *d*-Glucosaminsäure in *d*-*α*-Amino-*n*-capronsäure bewerkstelligt; es hat den Anschein, dass die Oxyaminosäuren bei relativ niederer Temperatur und wenigstens partieller Erhaltung des Drehungsvermögens zu den Aminosäuren reducirt werden können.

Ein geeignetes Bindeglied zwischen den vorher erwähnten Substanzen stellt nun die *α*, *β*-Diaminopropionsäure dar, über deren Spaltung in die optisch-activen Componenten demnächst berichtet werden wird. Die Hoffnung, von dieser leicht zugänglichen Substanz auf einfachem Wege zum Serin zu gelangen, hat sich nicht erfüllt, da der Versuch des succesiven Austausches der Aminogruppen gegen den Hydroxylrest in erster Phase zum Isoserin, der *α*-Oxy-*β*-aminopropionsäure, führt [3]):

$$CH_2(NH_2).CH(NH_2).COOH \rightarrow CH_2(NH_2).CH(OH).COOH.$$

Der Entdecker der Diaminopropionsäure, O. Klebs [4]), hat gezeigt, dass bei der Einwirkung von gasförmiger, salpetriger Säure auf dieselbe *i*-Glycerinsäure entsteht. Um den Ersatz nur einer Amidogruppe gegen Hydroxyl zu bewirken, bedarf es der genauen Dosirung der anzuwendenden salpetrigen Säure; letztere erreicht man am einfachsten durch Einwirkung von Silbernitrit [5]) auf das Chlorhydrat der Diaminopropionsäure.

Die Ausbeute an der durch Umsetzung von *α*, *β*-Dibrompropionsäure mit Ammoniak gebildeten Diaminosäure kann man gegen Klebs' ursprüngliche Vorschrift von durchschnittlich 40—50 pCt. auf ca. 65 pCt. erhöhen, wenn man die Procedur im eisernen Autoklaven bei nur 125° vornimmt, den Partialdruck des Ammoniaks aber dadurch vergrössert, dass man die Dibrompropionsäure mit der 6-fachen Menge concentrirten Ammoniaks und der 5-fachen Quantität gepulvertem Ammoniumcarbonat erhitzt. Weder nach dieser modificirten noch nach der ursprünglichen Vorschrift, haben wir das entstehende Bromhydrat frei von Bromammonium erhalten können.

1) C. Neuberg und L. Langstein, Chem. Centralbl. 1903, II, 1453.
2) C. Neuberg und H. Wolff, diese Berichte 35, 4009 [1902].
3) Vgl. auch die Mittheilung von A. Ellinger auf S. 335 ds. Heftes. Die Red.
4) Zeitschr. für physiolog. Chem. 19, 301 [1894].
5) Das noch bequemere Baryumnitrit, das jetzt durch die Untersuchung von O. N. Witt und K. Ludwig (diese Berichte 36, 4384 [1903], so leicht darzustellen ist, war z. Z. der Ausführung dieser Versuche noch nicht zugänglich.

Deshalb wurde das bromwasserstoffsaure Salz in der Wärme mit Silberoxyd zerlegt, das Ammoniak verdunstet und nach Ausfällung aller Silberverbindungen mittels Salzsäure aus der eingeengten Flüssigkeit durch absoluten Alkohol das leicht krystallisirende Chlorhydrat niedergeschlagen; Letzteres hat die Zusammensetzung $CH_2(NH_2).CH(NH_2).COOH.HCl$.

Die Umsetzung von Silbernitrit mit dem Chlorhydrat der Diaminosäure wurde so geleitet, dass in einem Falle (II) eine Spur Salzsäure, in anderen (I) etwas Silber nach vollzogener Umsetzung in Lösung war.

I. Unter Turbiniren wurden zu einer Lösung von 2.8 g Chlorhydrat in 30 ccm Wasser in kleinen Portionen 3.3 g Silbernitrit gesetzt; während des 8-stündigen Rührens bei Zimmertemperatur sowie halbtägigen ruhigen Stehens stiegen dauernd Stickstoffblasen auf. Doch kommt die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Ende, sodass man dem entstehenden salpetrigsauren Salz, resp. der Diazoverbidung eine gewisse Beständigkeit zuschreiben muss. Bei halbstündiger Erwärmung der Flüssigkeit auf dem Wasserbad findet eine lebhafte Stickstoff-Entwickelung ohne die geringste Beimengung von Stickoxyden statt. Die durch Salzsäure von der Spur überflüssigen Silbers befreite Lösung, die auf Zusatz von Salzsäure + Phosphorwolframsäure völlig klar bleibt[1]), also keine Spur unveränderter Diaminosäure mehr enthält, wird dann ½ Stunde mit Kupfercarbonat gekocht. Letzteres geht mit tiefblauer Farbe in Lösung; aus der filtrirten und eingeengten Flüssigkeit fallen einige amorphe, bräunliche Partikelchen aus. Die davon abfiltrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol Isoserinkupfer aus, das nunmehr aus Wasser leicht krystallisirt. Ausbeute ca. 50 pCt.

0.2208 g Sbst. (lufttrocken): 0.1328 g CO_2, 0.1010 g H_2O, 0.0794 g CuO. — 0.2173 g Sbst.: 0.0530 g H_2O, 0.0611 g Cu.

$C_3H_5O_3NCu + 3H_2O$.	Ber. C 16.36,	H 5.00,	H_2O 24.54,	Cu 28.63.	
	Gef. » 16.41,	» 5.08,	» 24.39,	» 28.60,	28.13.

II. Im zweiten Fall wird die Menge des Silbernitrits auf 3.1 g bemessen. Die sonst gleich behandelte Flüssigkeit enthielt eine Spur Salzsäure und trübte sich wegen des geringen Gehaltes an unangegriffener Diaminosäure mit Phosphorwolframsäure. Die auf ein kleines Volumen eingeengte Lösung wurde mit 20.0 ccm $^n/_1$-Kalilauge versetzt und mit 3.0 g Phenylcyanat geschüttelt; nach Filtration vom Diphenylharnstoff erzeugten 20 ccm $^n/_1$-Salzsäure eine klumpige Fällung, die nach zweimaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol scharf bei 183° schmelzende Täfelchen ergab.

[1]) Phosphorwolframsäure fällt in schwach saurer Lösung Diaminopropionsäure noch in grosser Verdünnung, dagegen die Oxyaminosäuren nicht.

0.1032 g Sbst.: 11.2 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.59.

Die völlige Uebereinstimmung sowohl in der charakteristischen Zusammensetzung des Kupfersalzes wie in dem Verhalten der Phenylcyanatverbindung mit den Angaben von E. Fischer und H. Leuchs[1]) für die entsprechenden Derivate des Isoserins stellt das Vorliegen dieses Körpers ausser Zweifel.

Bei dieser Gelegenheit haben wir die bisher unbekannte

Phenylcyanatverbindung der Diaminopropionsäure

selbst dargestellt. Aus 1 Mol. Chlorhydrat, 2 Mol. Natronlauge und 2.5 Mol. Phenylcyanat entsteht sie bei Anstellung des Versuchs in wässriger Lösung von 10 pCt. direct zu fast 85 pCt. der theoretischen Ausbeute; durch freiwillige Verdunstung der Mutterlauge werden noch weitere 10 pCt. erhalten. Die Substanz löst sich weder in kaltem Wasser noch in Säuren, dagegen in warmem Alkohol; ein hieraus zwei Mal umkrystallisirtes Präparat schmilzt bei 214° (corr.) unter Gasentwickelung.

Die Verbindung ist durch Addition zweier Mol. Phenylcyanat an die Diaminosäure entstanden und entspricht der Zusammensetzung:

$$CH_2(NH.CO.NH.C_6H_5).CH(NH.CO.NH.C_6H_5).COOH.$$

0.2221 g Sbst.: 31.0 ccm N (17°, 766 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_4$. Ber. N 16.33. Gef. N 16.28.

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Diaminopropionsäure das directe Phenylcyanatadditionsproduct, die Phenylhydantoïnsäure, gut krystallisirt, während die Phenylcyanatverbindungen der natürlich vorkommenden Diaminosäuren, des Lysins und Ornithins, nach Beobachtung von R. O. Herzog[2]), sowie E. Fischer und Weigert[3]) als solche schlecht krystallisiren und durch Kochen mit Salzsäure in die entsprechenden Hydantoïne umgewandelt werden müssen.

Ebenso wie bei der Nitritreaction erweist sich auch bei der physiologischen Desamidirung der Diaminofettsäuren die dem Carboxylrest benachbarte Aminogruppe als die leichter eliminirbare; jedenfalls ist die Bildung der von E. und H. Salkowski[4]) entdeckten δ-Aminovaleriansäure bei der Fäulniss aus α,δ-Diaminovaleriansäure, resp. dem Arginin, ein analoger Vorgang.

---

[1]) Diese Berichte 35, 3794 [1902].

[2]) Zeitschr. für physiol. Chem. 34, 525 [1902].

[3]) Diese Berichte 35, 3777 [1902]. [4]) ebenda. 16, 1191 und 1802 [1883].

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass man auf gleichem Wege vom Lysin und Ornithin zu den entsprechenden Oxyaminosäuren gelangt.

Im Gegensatz zur Strecker'schen Methode der Anlagerung von Blausäure an Aldehydammoniake, die allein zu hydroxylirten α-Aminosäuren[1]) führen kann:

$$X.CH<^{NH_2}_{CN} \longrightarrow X.CH<^{NH_2}_{COOH},$$

erhält man aus den Diaminosäuren mittels der Nitritreaction Oxyaminosäuren mit anderer Stellung der Aminogruppe,

$$.CH(NH_2).(CH_2)x.CH(NH_2).COOH \xrightarrow{HNO_2} .CH(NH_2).(CH_2)x.CH(OH).COOH,$$

ebenso wie nach dem von Neuberg und Wolff[2]) angegebenen Verfahren, das von den Aminoaldehyden ausgeht:

$$X.CH(NH_2).CHO \xrightarrow{HCN} X.CH(NH_2).CH(OH).COOH.$$

Da bei der Nitritreaction aus den aliphatischen Diaminosäuren die α-ständige Amidogruppe eliminirt wird, entsteht z. B. aus dem Lysin sehr wahrscheinlich die Säure $CH_2(NH_2).(CH_2)_3.CH(OH).COOH$, die mit den von E. Fischer und Tiemann[3]), sowie Neuberg und Wolff[4]) beschriebenen Oxyaminosäuren der Formel $C_6H_{13}O_3N$ isomer ist. Aus der vom Lysin derivirenden ε-Amino-α-oxycapronsäure kann man sodann durch Ersatz von Amid gegen Halogen, z. B. nach dem Verfahren von Jochem, und nachfolgende Reduction α-Oxy-*n*-capronsäure, $CH_3.(CH_2)_3.CH(OH).COOH$, gewinnen und so die in der dargelegten Richtung interessirende Beziehung zur Glucosaminsäure und zum Traubenzucker herstellen.

---

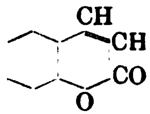
[1]) E. Fischer und Leuchs, ebenda. 35, 3788 [1902].
[2]) ebenda 35, 4012 [1902] und 36, 618 [1903],
[3]) ebenda 27, 144 [1894]. [4]) ebenda 35, 4015 [1902].

59. W. Borsche: Ueber die Constitution der Cumarinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

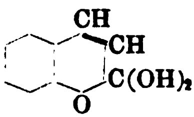
(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

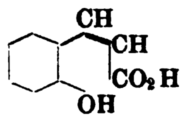
Die *o*-Oxyzimmtsäure, $C_9H_8O_3$, existirt bekanntlich in zwei isomeren Formen, die als Cumarinsäure und Orthocumarsäure bezeichnet werden. Beide unterscheiden sich vor allem dadurch, dass die Cumarinsäure nur in wässriger oder alkoholischer Lösung in Form ihrer Salze beständig ist, aus diesen in Freiheit gesetzt aber sogleich in ihr Anhydrid, das Cumarin,



übergeht, während, die Orthocumarsäure unschwer in freiem Zustande erhalten wird. Sie kann nur auf Umwegen in ein Anhydrid verwandelt werden, und dieses erweist sich dann identisch mit dem Anhydrid der Cumarinsäure.

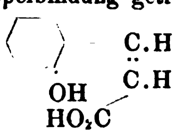
Die Abweichungen, welche Cumarin- und Orthocumar-Säure in ihrem chemischen Verhalten zeigen, hat man auf zwei Weisen theoretisch zu erklären versucht, einerseits, indem man Differenzen in der Constitution der beiden Säuren, andererseits, indem man eine verschiedene räumliche Lagerung der Atome in ihren Molekülen annahm. Nach der ersterwähnten Anschauung ist die Cumarinsäure das cyclische Anhydrid einer »Ortho«-Form der *o*-Oxyphenylacrylsäure (I), die Cumarsäure dagegen eine echte Phenolcarbonsäure (II)[1]:

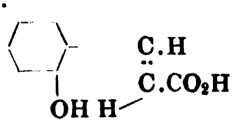
I. 

II. 

;

nach der zweiten stehen Cumarin- und Cumar-Säure in demselben Verhältniss zu einander wie Maleïn- und Fumar-Säure: in der Cumarinsäure befinden sich Oxyphenyl und Carboxyl auf der gleichen Seite der Ebene, die durch die Aethylenbindung der Seitenkette festgelegt ist (III), in der Cumarsäure sind sie dagegen durch die Ebene der Doppelbindung getrennt (IV)[2]:

III. 

IV. 

[1]) cf. Anschütz, Ann. d. Chem. 254, 181 [1889].

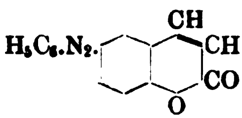
[2]) J. Wislicenus, Abhandl. d. sächs. Ges. d. Wissensch. 24 [1887].

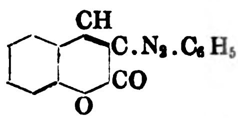
Für beide Ansichten lassen sich experimentelle Belege anführen; eine sichere Entscheidung der Frage, ob Cumarin- und Cumar-Säure als Structurisomere oder als Raumisomere zu betrachten seien, war aber an der Hand der bisher bekannten Thatsachen nicht möglich. Ich habe sie nun, wie ich glaube, auf Grund folgender Ueberlegung unzweideutig beantworten können:

Ist die Cumarinsäure der Formel I entsprechend constituirt, so ist sie ein Phenolester, kommt ihr dagegen Formel III zu, so besitzt sie ein freies Phenolhydroxyl. Phenolester zeigen bei Substitutionsvorgängen ein ganz anderes Verhalten wie die Phenole. Aus dem Verhalten der Cumarinsäure gegen substituirende Agentien muss sich also ohne weiteres ergeben, welche der beiden möglichen Anschauungen zutreffend ist.

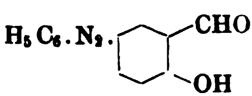
Die Cumarinsäure ist, wie schon erwähnt, nur in Gestalt ihrer Salze beständig, für die Realisirung obigen Gedankenganges kommen demnach ausschliesslich Reactionen in Betracht, die sich in neutraler oder schwach alkalischer Lösung abspielen, vor allem die Einwirkung aromatischer Diazoverbindungen. Bildet sich in einer Lösung von cumarinsaurem Alkali durch Diazobenzol ein Azokörper, so muss die Säure der Formel III gemäss constituirt sein, während ein Ausbleiben der Kuppelung zu Gunsten der älteren Auffassung, für Formel I, entscheiden würde.

Hr. Streitberger hat den Versuch auf meine Veranlassung ausgeführt. Er ist dabei glatt zum benzolazocumarinsauren Kalium resp. zum Benzolazocumarin (V) gelangt. Damit ist Formel III für die Cumarinsäure experimentell als richtig erwiesen.

V. 

VI. 

Man könnte gegen diese Beweisführung einwenden, dass die Kuppelung bei einem Körper von dem eigenthümlichen Bau der Cumarinsäure auch anomal verlaufen und etwa zu einer Verbindung der Constitution VI führen könnte. Dieser Einwurf lässt sich jedoch leicht widerlegen. Das Benzolazocumarin, das wir aus Cumarinsäure und Diazobenzol darstellten, kann nämlich, wie Hr. Dr. Bolser constatirte, auch aus Benzolazosalicylaldehyd,



,

mit Hülfe der Perkin'schen Synthese gewonnen werden. Es muss

also jedenfalls die Azogruppe im Benzolkern, in *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl, enthalten.

Cumarin- und Cumar-Säure besitzen demnach die gleiche Structur und sind als die beiden möglichen stereoisomeren Formen der *o*-Oxyphenylacrylsäure zu betrachten.

Experimentelles.

Benzolazocumarin aus Cumarin.

2 g Cumarin wurden mit 1.9 g Kaliumcarbonat und 100 ccm Wasser einige Stunden am Rückflusskühler gekocht, erkalten gelassen und unverändertes Cumarin (0.7 g) durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt[1]) Die so gewonnene Lösung von cumarinsaurem Kalium wurde mit ca. 2 g Kaliumcarbonat versetzt, mit Eiswasser gekühlt und dann eine Lösung von Phenyldiazoniumchlorid (aus 0.83 g Anilin) hinzugefügt. Die Mischung färbte sich sofort feurig roth und war auch nach mehrstündigem Stehen noch vollkommen klar. Mit verdünnter Essigsäure übersättigt, schied sie das Kuppelungsproduct als rothbraunen, gut filtrirenden Niederschlag ab. Da er völlig unlöslich in verdünntem Ammoniak, also frei von Benzolazo-orthocumarsäure war, wurde er ohne weitere Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. So erhielten wir ihn in glänzenden, hellbraunen Blättchen, die bei 158° schmolzen und sich in jeder Beziehung mit dem auf anderem Wege dargestellten Benzolazocumarin identisch erwiesen.

Benzolazocumarin aus Benzolazosalicylaldehyd.

7 g Benzolazosalicylaldehyd, nach meinen früheren Angaben[2]) aus *p*-Oxyazobenzol, Chloroform und Natronlauge bereitet, wurden mit 10 g wasserfreiem Natriumacetat und 15 g Acetanhydrid im Oelbade acht Stunden auf 180° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Reactionsgemisch in kaltes Wasser eingetragen. Es fiel ein gelbes Product aus, das durch fractionirte Krystallisation gereinigt wurde. So wurde neben geringen Mengen einer leichter löslichen Substanz ein schön krystallisirender Körper vom Schmp. 158° isolirt, in welchem den Analysenergebnissen nach das erwartete Benzolazocumarin vorlag.

0.1894 g Sbst.: 0.5005 g CO_2, 0.0748 g H_2O. — 0.1664 g Sbst.: 16.4 ccm N (9°, 736 mm).

$C_{15}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 71.95, H 4.03, N 11.23.

Gef. » 72.07, » 4.42, » 11.46.

[1]) cf. Fittig und Ebert, Ann. d. Chem. 216, 139 [1883].

[2]) Diese Berichte 33, 1325 [1900].

60. W. Marckwald: Ueber asymmetrische Synthese.

(Aus dem II. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Wenn durch eine chemische Umsetzung aus einer Verbindung, deren Molekül symmetrisch constituirt ist, eine solche entsteht, deren Molekül ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so ist die entstehende Verbindung stets optisch-inactiv. Denn nach der van 't Hoff-le Bel'schen Theorie müssen in einem solchen Falle von den beiden Spiegelbildformen stets gleiche Mengen entstehen. Aus solchen inactiven Gemischen bezw. Racemverbindungen lassen sich dann die optisch-activen Bestandtheile auf analytischem Wege mehr oder minder vollkommen trennen, wofür die drei Pasteur'schen Methoden zur Verfügung stehen, denen neuerdings W. Marckwald und Al. McKenzie eine vierte hinzugefügt haben.

Im Gegensatz hierzu erzeugen lebende Organismen in der Regel optisch-active Substanzen, insofern sie im Lebensprocess Stoffe von asymmetrischer Molekularconstitution bilden. Zur Erklärung dieser Thatsache hat E. Fischer[1]) auf der Grundlage der stereochemischen Theorie eine wohlbegründete Hypothese aufgestellt, welche die Anregung gegeben hat, zu versuchen, ob man nicht im Stande sei, auf rein chemischem Wege die biologischen Vorgänge in gewisser Weise nachzuahmen. Auf dieses Ziel haben Cohen und Whiteley[2]), Kipping[3]) und E. Fischer[4]), Letzterer zum Theil in Gemeinschaft mit Slimmer, hingearbeitet, ohne indessen zu dem gewünschten Ergebnisse zu gelangen. Allen diesen Untersuchungen war, abgesehen von einzelnen Versuchen Kipping's, die hier zu berücksichtigen sich erübrigt, eine Idee gemeinsam. Symmetrische Verbindungen, welche eine Aethylenbindung oder eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung enthielten, wurden mit einer optisch-activen Substanz zu einem Ester bezw. Glucosid vereinigt. In der so gebildeten, asymmetrischen Verbindung wurde durch geeignete Reactionen die Doppelbindung so gelöst, dass in dem Molekül ein neues, asymmetrisches Kohlenstoffatom entstand. Aus der stereochemischen Theorie folgt — und diese Folgerung ist namentlich durch die Synthesen E. Fischer's in der Zuckergruppe vielfach bestätigt worden —, dass bei der Entstehung eines

---

[1]) Diese Berichte 27, 3230 [1894].

[2]) Proceedings Chem. Soc. 16, 212 [1901].

[3]) ibid. 16, 226 [1900].

[4]) Diese Berichte 34, 629 [1901]; 36, 2575 [1903]; Sitzungsberichte der Kgl. preuss. Akademie der Wissenschaften Berlin 1902, 597.

neuen, asymmetrischen Kohlenstoffatomes im Molekül einer asymmetrischen Verbindung sich die beiden, theoretisch möglichen Formen keineswegs in gleicher Menge zu bilden brauchen. Vielmehr ist in der Regel je nach den Versuchsbedingungen die eine Form die begünstigtere und entsteht daher in überwiegender Menge. Man war also durchaus berechtigt, zu erwarten, dass auch in den hier behandelten Fällen ein Gemisch zweier Verbindungen in ungleicher Menge entstehen würde. Es hätte dann nach der Hydrolyse des Reactionsproductes an Stelle der optisch-inactiven, ungesättigten Verbindung, von der man ausgegangen war, eine optisch-active, gesättigte Verbindung auftreten müssen. Beispielsweise reducirte *Kipping* den Benzoylameisensäurebornylester zu Mandelsäurebornylester. Die beiden Ester von der Formel:

$$\begin{array}{r} C_{10}H_{17}O.C:O \\ H.C.OH \\ C_6H_5 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{r} C_{10}H_{17}O.C:O \\ HO.C.H \\ C_6H_5 \end{array}$$

sollten in ungleicher Menge entstehen und durch Verseifung des Gemisches eine optisch-active Mandelsäure erhalten werden. Indessen war die resultirende Säure völlig inactiv, obwohl bei dem hohen Drehungsvermögen der Mandelsäure sich schon ein Gehalt von einem Procent an activer Säure hätte sehr bemerkbar machen müssen.

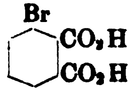
Ebenso fielen die übrigen, zahlreichen und mannigfaltigen Versuche, welche die genannten Autoren anstellten, durchweg negativ aus. Die Erklärung für diese Misserfolge dürfte darin zu suchen sein, dass bei den angewandten Reactionen die Entstehung der beiden Configurationen wenigstens praktisch gleich begünstigt ist.

Das Problem der »asymmetrischen Synthese«, wie es *E. Fischer* sehr treffend[1]) bezeichnet hat, war somit bisher noch ungelöst. Im Folgenden soll über eine *asymmetrische Synthese der optisch-activen Valeriansäure* berichtet werden, welche, von einem neuen Gesichtspunkte ausgehend, sich in ausserordentlich einfacher Weise durchführen lässt.

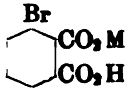
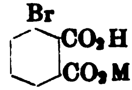
---

[1]) Nach Abfassung dieser Abhandlung ersehe ich aus einem Referat in der Chemiker-Zeitung, dass *J. Meyer* gelegentlich eines am 10. December vorigen Jahres in der Schlesisch. Ges. f. vaterl. Cultur gehaltenen Vortrages über asymmetrische Synthese die Wahl dieses Namens für das hier gekennzeichnete Problem bemängelt und diese Bezeichnung nur für eine Synthese unter Ausschluss von anderen activen Stoffen gelten lassen will. Die diesbezüglichen Ausführungen des Verfassers, soweit sie aus dem Referat erkennbar sind, haben meine oben ausgesprochene Meinung nicht erschüttert.

Wenn wir die Formel der schwefligen Säure oder der 3-Bromphtalsäure:

$$H.SO_2.OH$$ 

betrachten, so sehen wir, dass diesen Formeln zwei Reihen von sauren Salzen entsprechen:

$$M.SO_2.OH \quad H.SO_2.OM$$   .

Gleichwohl ist von derart unsymmetrisch constituirten, zweibasischen Säuren stets nur ein saures Salz mit ein und derselben Base bekannt, und zwar aus einem theoretisch leicht verständlichen Grunde. In der Lösung eines solchen Salzes befinden sich, wenn wir von der für die Betrachtung nebensächlichen Ionisation absehen, die Salze beider Formen in irgend einem Verhältniss gemischt, welches von den äusseren Bedingungen, Temperatur u. s. w. abhängen wird. Lassen wir nun das Lösungsmittel verdunsten, so wird sich in einem gegebenen Momente das eine der beiden Salze auszuscheiden beginnen. In demselben Augenblick muss sich in der Lösung das dadurch geänderte Gleichgewicht zwischen den beiden Salzen wieder herstellen, und so kann sich offenbar dauernd nur ein Salz aus der Lösung ausscheiden. Theoretisch ist es nur in dem Falle möglich, dass sich ein Gemenge ausschiede, wenn beide in der Lösung gerade in demjenigen Mengenverhältniss enthalten sind, welches der Löslichkeit beider Salze entspricht. Die Möglichkeit von Umwandelungstemperaturen braucht hier nicht erörtert zu werden.

Die Methyläthylmalonsäure, $\frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!C\!<\!\frac{CO_2H}{CO_2H}$, ist nicht nur nach sterischen Gesichtspunkten betrachtet, sondern auch in Bezug auf die Lage der beiden Carboxylgruppen zum Gesammtmolekül symmetrisch constituirt. Ersetzen wir aber je eines der ionisirenden Wasserstoffatome durch Metall, so erhalten wir zwei Formelbilder, deren Projection,

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CO_2M \\ CH_3.\dot{\underset{\cdot}{C}}.C_2H_5 \\ CO_2H \end{matrix} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} CO_2M \\ C_2H_5.\dot{\underset{\cdot}{C}}.CH_3 \\ CO_2H \end{matrix},$$

zeigt, dass die beiden Salze nicht identisch sind, sondern in Spiegelbildisomerie stehen. Das Salz enthält nämlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Dampfen wir nun eine Lösung, z. B. des sauren methyläthylmalonsauren Kaliums, ein, so wird sich aus der Lösung, die in diesem Falle *d*- und *l*-Salz in völlig gleichen Mengen enthalten

muss, da auch die Löslichkeiten beider Salze ganz gleich sein müssen, ein inactives Gemenge der beiden Salze bezw. deren Racemverbindung ausscheiden.

Anders liegen die Verhältnisse, wenn wir dieselbe Säure mit einer optisch-activen Base zu einem sauren Salze vereinigen. Dann sind die Formeln I und II nicht mehr Spiegelbilder von einander, sie werden sich also im allgemeinen durch ihre Löslichkeit unterscheiden, wohingegen nach den Versuchen von W. Marckwald und A. Chwolles[1]) anzunehmen ist, dass sie in der Lösung nicht in erheblich verschiedener Menge enthalten sein werden. Wenn man daher die Lösung eindampft, so wird sich nur ein einziges Salz ausscheiden. Welche der beiden Configurationen in fester Form besteht, das wird von dem Alkaloïd abhängen, welches zur Salzbildung gedient hat. Scheidet man aus dem Salze die Säure wieder ab, so muss selbstverständlich das inactive Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Alle Malonsäuren spalten beim Erhitzen leicht Kohlensäure ab und gehen in Monocarbonsäuren über. So entsteht aus der Methyläthylmalonsäure die Methyläthylessigsäure, welche ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält. Es stand zu erwarten, dass sich beim Erhitzen eines Salzes von der Formel

$$CH_3.\overset{CO_2M}{\underset{CO_2H}{C}}.C_2H_5$$

allein oder vorzugsweise die freie Carboxylgruppe abspalten würde. Je nach der Constitution des Alkaloïdsalzes musste dann rechts- oder links-drehende Valeriansäure in überwiegender Menge entstehen.

Ganz willkürlich führte ich den Versuch mit dem Brucinsalz, einer schön krystallisirenden, in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslichen Verbindung, aus. Diese spaltet beim Erhitzen auf etwa 170° lebhaft Kohlensäure ab, wobei Verflüssigung eintritt. Das methyläthylessigsaure Brucin schmilzt nämlich nach Schütz und W. Marckwald[2]) unter 100°. Das Salz wurde im Oelbade auf 170° erhitzt, bis sich alles verflüssigt hatte und zugleich die Kohlensäureentwickelung beendet war. Der zähflüssige Rückstand wurde noch warm in heissem Wasser gelöst, mit der äquimolekularen Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Valeriansäure mit Wasserdampf abgeblasen. Die getrocknete, constant bei 174° destillirende Säure zeigte im 1 dcm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = -1.7°$, was einem Gehalt von 10 pCt. an *l*-Valeriansäure entspricht.

Dass nicht ausschliesslich *l*-Säure entstanden war, kann nicht überraschen. Zunächst braucht offenbar nicht ausschliesslich die freie

---

[1]) Diese Berichte 31, 783 [1898]. [2]) Diese Berichte 29, 52 [1896].

Carboxylgruppe abgespalten zu werden, dann ist bei der hohen Reactionstemperatur die Möglichkeit von Umlagerungen in Betracht zu ziehen, und zwar sowohl in dem Sinne, dass das Alkaloïd wandert, als auch besonders in dem, dass Platzwechsel der Radicale am asymmetrischen Kohlenstoffatom (Racemisirung) eintritt.

Dass man aus jedem beliebigen Gemenge von *d*- und *l*-Valeriansäure die im Ueberschuss vorhandene Säure über das Silbersalz hinweg abscheiden kann, habe ich früher[1]) gezeigt.

Es erübrigte sich also die Reindarstellung der nach dem oben beschriebenen Verfahren gewonnenen *l*-Valeriansäure vorzunehmen, wozu die bisher gewonnene Menge nicht ausgereicht hätte. Wohl aber wurden bei der Wichtigkeit des Gegenstandes noch einige Versuche vorgenommen, um sicherzustellen, dass nicht etwa eine Verunreinigung, welche dem Brucin entstammte, die Ursache der beobachteten Activität der Valeriansäure sei. Zwar schien dies durch die Umstände, unter denen die Darstellung erfolgte, völlig ausgeschlossen, doch liess sich ein bündiger Beweis leicht erbringen. Die Säure wurde in das Silbersalz übergeführt und dieses aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Nach meinen früheren, bereits erwähnten Untersuchungen musste in der Lösung inactive Salzmischung bleiben, während sich das überschüssige *l*-Salz in unverminderter Menge in dem auskrystallisirten Salze vorfinden musste. Von einem kleinen Theil des Letzteren wurde eine Silberbestimmung gemacht.

0.1893 g Sbst.: 0.0979 g Ag.

$C_5H_9O_2Ag$. Ber. Ag 51.7. Gef. Ag 51.7.

Ein anderer Theil diente zu einer Löslichkeitsbestimmung. Da das Salz noch zum grössten Theile aus *d*, *l*-Mischung bestand, so musste sich hierbei die Löslichkeit des inactiven Salzes ergeben, während bei jeder Beimischung eines fremden, löslichen Silbersalzes eine höhere Löslichkeit hätte gefunden werden müssen. Ich fand in 100 ccm Lösung bei 20° 0.940 g Silbersalz. Bei früheren Bestimmungen[2]) der Löslichkeit des reinen *d*,*l*-Salzes hatte ich unter gleichen Bedingungen 0.939 g und 0.942 g gefunden.

Endlich wurde aus dem Rest des Salzes die Säure regenerirt und ihr Drehungsvermögen bestimmt. Dieses musste jetzt höher gefunden werden als dasjenige der anfangs gewonnenen Säure. In der That wurde im 0.5 dcm-Rohr der Drehungswinkel $\alpha_D = -1.2^{\circ}$, entsprechend ca. 16 pCt. überschüssiger *l*-Säure, beobachtet.

---

[1]) Diese Berichte 32, 1089 [1899]. [2]) loc. cit.

Durch diese Versuche ist bewiesen, dass aus der Methyläthylmalonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure unter asymmetrischen Reactionsbedingungen direct optisch-active Valeriansäure dargestellt werden kann und somit die erste »asymmetrische Synthese« durchgeführt.

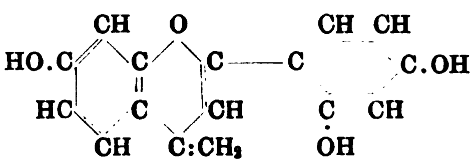
---

61. Carl Bülow und Const. Sautermeister: Die Synthese des Nencki-Sieber'schen Resaceteïns.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

Vor einiger Zeit berichtete Bülow[1]) über die wirkliche Zusammensetzung des von Nencki und Sieber[2]) im Jahre 1881 hergestellten, seiner Constitutionsformel nach aber bis dahin unbekannt gebliebenen »Resaceteïns«. Aus seinen gründlich studirten, auffallend basischen Eigenschaften, vor allem jedoch aus seiner durch Alkali bewirkten Aufspaltung in Resacetophenon, Resorcin und Essigsäure, konnte ein directer Beweis für die Annahme erbracht werden, dass die Nencki-Sieber'sche Verbindung ein Benzopyranolderivat ist, dem die Constitutionsformel:



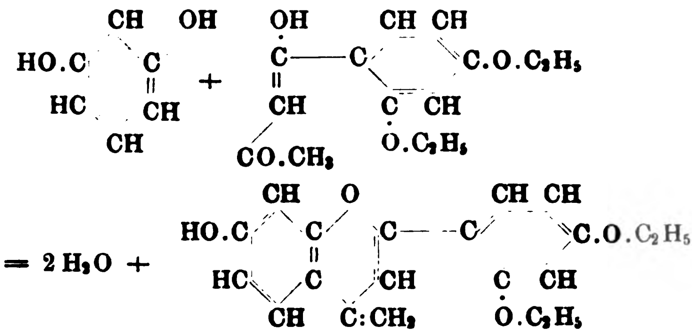
zukommt. Es muss also wissenschaftlich als 2-(2'.4'-Dioxyphenyl-) 4-anhydromethyl-7-oxy-(1.4-benzopyranol) bezeichnet werden.

Wenn schon diese analytischen Versuche einen fast einwandfreien Beweis für das Formelbild lieferten, so war dennoch, zur völligen Sicherstellung, sein synthetischer Aufbau erforderlich.

In Hinblick auf die von Bülow und seinen Mitarbeitern bereits durchgeführten Benzopyranolsynthesen musste er sich bewerkstelligen lassen durch Condensation des verhältnissmässig leicht zugänglichen

[1]) C. Bülow, diese Berichte 36, 730 [1903].
[2]) Nencki und Sieber, Journ. für prakt. Chem. [2] 23, 541 [1881].

2.4-Diäthoxybenzoylacetons mit Resorcin im Sinne der Gleichung:



und Entalkylirung des entstandenen Kuppelungsproductes.

Thatsächlich gelangt man auf diese Weise zu einem Körper, welcher alle von Nencki-Sieber-Rasinsky und C. Bülow für das Resaceteïn bereits angeführten Eigenschaften aufweist. Er bildet wohlcharakterisirte Salze und liefert, mit Essigsäureanhydrid gekocht, ein Triacetylderivat, welches durchaus mit dem von den genannten Forschern beschriebenen Präparat übereinstimmt.

Dadurch ist die Constitution des Resaceteïns endgültig festgelegt.

Experimenteller Theil.

I. Zur Charakteristik des 2.4-Diacetoxybenzoylacetons, $(C_2H_5.O)_2C_6H_3.CO.CH_2.CO.CH_3$.

2.4-Diacetoxybenzoylaceton wurde zuerst von M. Bloch und St. Kostanecki[1]) hergestellt. Man erhält es in besserer Ausbeute, wenn man nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 49542 vom 20. März 1889, 4. Zusatz zum P. 40747[2]), arbeitet.

Zu einem Gemenge von 56 g 2.4-Diäthoxyacetophenon, 60 g frisch destillirtem Essigsäureester und 120 g absolutem Aether fügt man 7 g Natriumdraht und mässigt die zunächst heftige Reaction durch Kühlen mit Eiswasser und gutes Durchschütteln. Nach Verlauf einer halben Stunde lässt man das Ganze einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann verdünnt man den steifen, hellgelben Brei des Natriumsalzes mit dem doppelten Volumen Aether, übersättigt eben mit Essigsäure, giebt eine concentrirte, wässrige Kupferacetatlösung

---

[1]) Diese Berichte 33, 472 [1900].

[2]) Friedländer, Fortschritte Bd. 2, 548. Diese Berichte 23. Ref. 40.

im Ueberschuss hinzu, schüttelt kräftig durch und setzt das die Reactionsflüssigkeit enthaltende Gefäss zwei Tage in den Eisschrank. Das ausgeschiedene Kupfersalz wird abgenutscht und zuerst mit kaltem Alkohol, dann mit Aether gut ausgewaschen.

Zur Analyse krystallisirt man das getrocknete Rohproduct aus Benzol oder Chloroform um und befreit es vom anhaftenden Lösungsmittel durch längeres Stehenlassen im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin. Graugrüne, mikrokrystallinische Blättchen vom Schmp. 171°.

0.1136 g Sbst.: 0.2487 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.1694 g Sbst.: 0.0240 g Cu_2S.

$C_{28}H_{34}O_8Cu$. Ber. C 59.83, H 6.05, Cu 11.31.
Gef. » 59.68, » 6.07, » 11.27.

Wird das Kupferdiketon mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die saure Flüssigkeit mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung verdampft, so hinterbleibt das 2.4-Diäthoxybenzoylaceton, welches schon nach nur einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in rein weisser, krystallinischer Form gewonnen wurde. Die Ausbeute beträgt 45 pCt. des angewandten Resacetophenondiäthyläthers.

[Anilin-azo]-2.4-diäthoxybenzoylaceton,
$[C_6H_5.N:N].CH(CO.CH_3).CO.C_6H_3(O.C_2H_5)_2$.

Vermischt man die Lösung von 3.75 g 2.4-Diäthoxybenzoylaceton in 130 g absolutem Alkohol mit der aus 1.5 g Anilin hergestellten concentrirt wässrigen Diazoniumlösung, fügt 3.5 g Natriumacetat hinzu, rührt gut durch und lässt die Flüssigkeit dann 12 Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich die Combination in guter Ausbeute krystallinisch aus. Zur Reinigung wird das Rohproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Es bildet quadratische oder länglich viereckige, gelbe, glänzende Nadeln, welche bei 82—83° schmelzen, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Pyridin, nicht löslich in Ligroïn und Wasser.

0.1698 g Sbst.: 0.4224 g CO_2, 0.0988 g H_2O. — 0.1896 g Sbst.: 13.3 ccm N (13.2°, 731 mm).

$C_{20}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 67.8, H 6.21, N 7.91.
Gef. » 67.8, » 6.42, » 7.96.

3-Methyl-5-diäthoxyphenyl-[isoxazol],

$$\begin{array}{l} CH_3.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH:\underset{\cdot}{C}.C_6H_3(OC_2H_5)_2. \\ \quad\quad N \text{——} O \end{array}$$

3.75 g 2.4-Diäthoxybenzoylaceton werden in 30 g Alkohol gelöst, mit einer concentrirt-wässrigen Solution von 1.5 g salzsaurem Hydroxylamin vermischt und nun $2^1/_2$ Stunden beziehungsweise so lange

unter Rückfluss gekocht, bis eine herausgenommene Probe, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, keine Rothfärbung mehr hervorruft. Lässt man die Reactionsflüssigkeit alsdann langsam erkalten, so scheidet sich das Isoxazolon ab. Aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint es in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 126.5° schmelzen. Das 3-Methyl-5-diäthoxyphenyl-[isoxazol] löst sich nur spurenweise in Wasser, äusserst schwer in Ligroïn, besser in Aether und leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

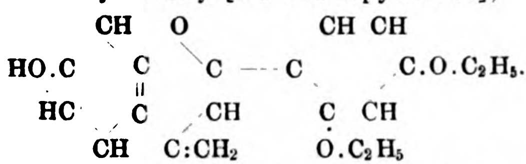
Wir ertheilen der Verbindung die obige und nicht die stellungsisomere 5-Methyl-3-diäthoxyphenyl-[isoxazol]-Formel, weil von Bülow[1]) nachgewiesen worden ist, dass bei ringförmigen Condensationen das Benzoylaceton in der bestimmten Ketoenolform $CH_3.CO.CH:C(OH).C_6H_5$ reagirt.

0.1795 g Sbst.: 0.4468 g CO_2, 0.1118 g H_2O. — 0.2038 g Sbst.: 0.5076 g CO_2, 0.1254 g H_2O. — 0.1640 g Sbst.: 8.4 ccm N (15.6°, 725 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N$.	Ber.	C 68.00,	H 6.88,	N 5.66.
	Gef.	» 67.85, 67.90,	» 6.90, 6.82,	» 5.68.

II. Benzopyranol-Condensation.

Hydrochlorid des 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols],



Man löst 9 g 2.4-Diäthoxybenzoylaceton und 4 g Resorcin in 45 g Eisessig und leitet in die abzukühlende Flüssigkeit einen Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases. Bald färbt sie sich dunkelroth und lässt dann, nach etwa einhalbstündigem Einleiten, langsam das Condensationsproduct in krystallinischer Form ausfallen. Nach 1—2 Stunden ist das Ganze von einem dichten Krystallbrei durchsetzt. Man lässt das die Reactionsflüssigkeit enthaltende Gefäss zunächst noch 12 Stunden im Eisschrank stehen, mischt dann ein Drittel Aether hinzu, nutscht nun nach einiger Zeit das salzsaure Benzopyranol ab und wäscht es mehrmals mit Aether aus, der zuletzt ungefärbt ablaufen soll. Um die Verbindung analysenrein zu bekommen, krystallisirt man sie wiederholt aus einem Gemenge von neunzig Theilen Alkohol und zehn Theilen concentrirter Salzsäure um, wodurch man sie in schönen, glänzenden, orangerothen Krystallen gewinnt. Die Ausbeute an fast reinem Rohproduct ist eine vorzügliche.

[1]) Bülow und Issler, diese Berichte 36, 2447 [1903].

Das salzsaure 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] enthält kein Krystallwasser; da es aber durch längeres Liegenlassen an der Luft, noch schneller im evacuirten Exsiccator, Salzsäure verliert, so muss es, bald nachdem der Waschäther bei gewöhnlicher Temperatur völlig verdampft ist, zur Analyse gebracht werden.

Das Hydrochlorid ist in salzsäurehaltigem Wasser nur wenig, verhältnissmässig gut löslich in der oben angegebenen Alkohol-Salzsäure-Mischung. Von Aether wird es fast nicht, leicht dagegen von warmem Eisessig aufgenommen. Die dunkelgelbe Lösung zeigt grüne Fluorescenz, die besonders charakteristisch auftritt, wenn man eine Spur der Substanz in concentrirter Schwefelsäure löst. Fügt man zur mit Wasser verdünnten, alkoholischen Lösung Natriumacetat, so scheidet sich die Base in hochrothen Flocken ab. Aetzende Alkalien lösen sie in der Kälte nur langsam, schneller beim Erwärmen, wobei allerdings gleichzeitig Aufspaltung des Moleküles stattfindet. Das Salz, im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, färbt sich bei etwa 185° dunkler, bei 205—210° wird es schwarz und bei 235° schmilzt es unter Zersetzung.

0.1146 g Sbst.: 0.2808 g CO_2, 0.0652 g H_2O. — 0.1432 g Sbst.: 0.3506 g CO_2, 0.0848 g H_2O. — 0.1388 g Sbst.: 0.3370 g CO_2, 0.0773 g H_2O. — 0.2360 g Sbst.: 0.5749 g CO_2, 0.1266 g H_2O. — 0.2642 g Sbst.: 0.1064 g AgCl.

$C_{20}H_{20}O_4.HCl$.

Ber.	C 66.56,	H 5.82,	Cl 9.84.
Gef.	» 66.82, 66.76, 66.28, 66.44,	» 6.29, 6.56, 6.19, 5.93,	» 9.90.

Die etwas zu hoch gefundenen Zahlen für Wasserstoff sind nicht auffällig, wenn man bedenkt, dass die Verbindung beim Trocknen an der Luft leicht Salzsäure abgiebt. Die Analysen wurden mit Salzen ausgeführt, die von verschiedenen Krystallisationen herrührten.

2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] oder Resaceteïndiäthyläther.

1 g des salzsauren Benzopyranols wurde durch Kochen mit einem Gemenge von 20 g Alkohol und 60 g Wasser in Lösung gebracht, und die siedend heisse Solution von etwa ungelöstem gebliebenem Rückstand abfiltrirt. Ist sie fast erkaltet, so fügt man überschüssige, concentrirte Natriumacetatlösung hinzu, saugt nach eintägigem Stehenlassen die in rothen Flocken ausgeschiedene Base ab, wäscht sie mit reinem Wasser vollkommen aus und krystallisirt sie aus Alkohol, der mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt worden war, um. Man erhält das 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]

so in ganz kleinen, zinnoberrothen, zu Bündeln vereinigten Krystallnadeln, die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden können, ohne an Glanz zu verlieren.

Wasser löst es nicht auf, kalter Aether nur schwer, Alkohol leicht, und ähnlich verhalten sich die anderen gebräuchlichen, organischen Lösungsmittel. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Base nicht, da er zwischen 77° und 81° liegt. Die wiedererstarrte Masse zeigt grüngoldigen Metallglanz.

Zur Analyse wurde eine fein verriebene Base angewandt, welche 14 Tage im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure stand.

0.1316 g Sbst.: 0.3564 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.1159 g Sbst.: 0.3137 g CO_2, 0.0686 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_4$. Ber. C 74.07, H 6.17.
Gef. » 73.86, 73.77, » 6.45, 6.55.

Das Pikrat des 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] bildet sich, wenn man in eine heisse, alkoholische Lösung von 2 g des salzsauren Salzes 25 g einer 10-procentigen, alkoholischen Pikrinsäuresolution giesst. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in dunkelgoldgelben, glänzenden Nädelchen aus, die abgenutscht und mit etwas pikrinsäurehaltigem Aether gewaschen werden. Die Verbindung krystallisirt wasserfrei. Sie ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Ligroïn, wird dagegen von siedendem Pyridin in reichlicheren Mengen mit gelbrother Farbe aufgenommen. Das, wie beschrieben, gewonnene Pikrat ist analysenrein. Im Capillarrohr erhitzt, wird es bei ungefähr 225° schwarz, schmilzt langsam und zersetzt sich bei 235°.

0.1551 g Sbst.: 0.3216 g CO, 0.0610 g H_2O. — 0.1464 g Sbst.: 10.1 ccm N (15.1°, 728 mm).

$C_{26}H_{23}O_{11}N_3$. Ber. C 56.42, H 4.15, N 7.59.
Gef. » 56.54, » 4.31, » 7.70.

Das Sulfat des 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] entsteht, wenn man die heisse Lösung von 1 g des salzsauren Benzopyranols in 100 ccm Alkohol nach der Filtration mit einem Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das beim Erkalten sich krystallinisch abscheidende Sulfat wird zur Reinigung zwei Mal aus Weingeist umkrystallisirt, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt worden waren, dann nach dem Abnutschen gut mit Aether ausgewaschen und zwischen Papier an der Luft getrocknet. Das krystallisirte Sulfat enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die durch längeres Erhitzen im Toluolbade entfernt werden können; es sintert auf 210° erhitzt zusammen, färbt

sich dunkel bei 215° und schmilzt zwischen 215—217° zu einer zähen, braunen Masse zusammen.

0.1370 g Sbst.: 0.2627 g CO_2, 0.0690 g H_2O. — 0.1256 g Sbst. verloren nach vierstündigem Trocknen im Toluolbade: 0.0103 g H_2O.

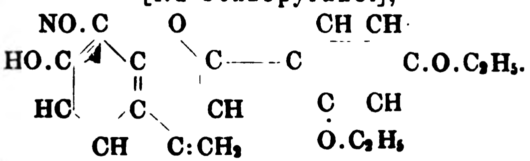
$C_{20}H_{20}O_4.H_2SO_4 + 2H_2O$. Ber. C 52.40, H 5.67, H_2O 8.0.
Gef. » 52.26, » 5.59, » 8.2.

Das platinchlorwasserstoffsaure 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] gewinnt man, wenn man die filtrirte, siedend heisse, alkoholische Lösung von 0.75 g Hydrochlorid mit etwas mehr als der berechneten Menge einer zehnprocentigen Platinchloridlösung vermischt. Beim langsamen Erkaltenlassen scheidet es sich in mikrokrystallinischen, orangegelben Nadeln aus, die man abnutscht und mit Aether auswäscht. Sie lassen sich nicht, ohne Zersetzung zu erleiden, umkrystallisiren. Der Analyse zu Folge sind zwei Moleküle Base an ein Molekül Platinchlorwasserstoffsäure gebunden.

0.1893 g Sbst.: 0.0340 g Pt.

$[C_{20}H_{20}O_4]_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 18.43. Gef. Pt 18.17.

2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-8-nitroso-[1.4-benzopyranol],



Man löst 1.2 g salzsaures Benzopyranolderivat in der Siedehitze in 80 ccm Wasser, versetzt mit 5 g zehnprocentiger Essigsäure, filtrirt und fügt 0.3 g Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung hinzu. Den entstehenden, dunkelrothen, flockigen Niederschlag filtrirt man erst nach eintägigem Stehenlassen ab, wäscht ihn mit Wasser aus und krystallisirt ihn aus verdünntem Alkohol in bekannter Weise um. So behandelt, scheidet sich die Nitrosoverbindung mikrokrystallinisch und analysenrein ab. Ausbeute 70—75 pCt. vom angewandten Hydrochlorid. Das getrocknete, mikrokrystallinische Präparat zeigt broncеglänzenden Schimmer. Es löst sich in Wasser und Ligroïn äusserst schwer, wenig in Aether, Benzol und Chloroform, gut in Alkohol und leicht in Eisessig und Pyridin. In Aetzalkalien löst sich der Nitrosokörper mit dunkelrother, in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe auf. Er schmilzt zwischen 170° und 178°.

0.0972 g Sbst.: 0.2420 g CO_2, 0.0488 g H_2O. — 0.1516 g Sbst.: 5.2 ccm N (19.5°, 740 mm).

$C_{20}H_{19}O_5N$. Ber. C 67.98, H 5.38, N 3.96.
Gef. » 67.90, » 5.55, » 3.82.

2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol]. Zahlreiche Acetylirungsversuche mit den verschiedensten Hülfsmitteln unter wechselnden Bedingungen lieferten meist unerquickliche Schmieren; die besten Resultate erhielten wir nach folgendem Verfahren, welches aber nur 30 pCt. Ausbeute von der Menge der angewandten Base lieferte: 2 g derselben werden in 9 g Essigsäureanhydrid gelöst, und die Flüssigkeit 15 Minuten unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dabei geht ihre zunächst rothe Farbe in ein schmutziges Gelbbraun über. Nach kurzer Zeit setzen sich an den Gefässwandungen Kryställchen ab, die zuerst gelbgrün, dann roth aussehen, und deren Menge zunimmt, wenn man das Gefäss längere Zeit in Eis stellt. Das gut abgesaugte Acetylirungsproduct wird zuerst mehrmals mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen. Eine Aufarbeitung des ersten, eisessigsauren Mutterlauge verlohnt sich nicht, da sie neben sehr wenig Krystallen überwiegend schmierende Harze liefert, mit denen nichts anzufangen ist.

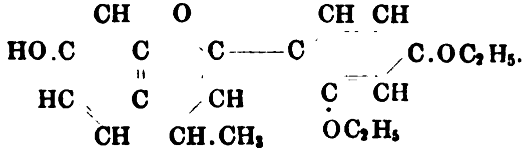
Das 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] bildet kleine, granatroth glänzende, sechsseitige Täfelchen, die durch verdünnte Laugen, selbst beim schwachen Erwärmen, nicht verändert werden. Es löst sich nicht in Alkohol, Aether und Ligroïn, nur wenig in Chloroform und Benzol, aber leicht in heissem Pyridin, woraus es umkrystallisirt werden kann. Die wie oben erhaltenen Krystalle sind indessen ohne weiteres analysenrein. Die concentrirtschwefelsaure Lösung des Acetylirungsproductes ist dunkelgelb und fluorescirt grün, eine Erscheinung, die sonst bei Acetylderivaten dieser Art nicht aufzutreten pflegt. Der neue Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt, denn er geht so etwa zwischen 228° und 242° in ein zähflüssiges Harz über.

0.1310 g Sbst.: 0.3463 g CO_2, 0.0704 g H_2O.

$C_{22}H_{22}O_5$. Ber. C 72.13, H 6.01.

Gef. » 72.10, » 5.97.

2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-methyl-7-oxy-[1.4-benzopyran],



0.8 g der freien Base werden in 25 ccm Eisessig gelöst und unter allmählicher Zugabe kleiner Mengen Zinkstaub acht Stunden bezw. so lange am Rückflusskühler erhitzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Dann filtrirt man und giesst die erkaltete Flüssigkeit in dünnem Strahle in Wasser, dem einige Cubik-

centimeter Säure zugefügt worden waren. Das in fast farblosen Flocken ausgeschiedene Reductionsproduct wird rasch abgesaugt, in Alkohol gelöst, wiederum wie oben ausgefällt und diese Operation noch zwei Mal wiederholt. Dann streicht man das noch feuchte Präparat schnell auf Thon und bringt es in den zu evacuirenden Exsiccator. Damit die amorphe Verbindung vollkommen trocken werde, muss man sie immer auf's neue verreiben und etwa 14 Tage lang im luftleeren Raum über Schwefelsäure stehen lassen. Eine Trocknung im Wasserstoffstrom bei 40—50° thut gute Dienste. Unter allen Umständen wird das zuerst fast rein weisse Benzopyran bei dieser Procedur durch oberflächliche Oxydation dunkler. Es zeigt beim Reiben stark elektrische Eigenschaften, löst sich nicht in Wasser und Ligroïn, sonst aber in fast allen gebräuchlichen, organischen Solventien.

Beim Erhitzen wird es von etwa 118° an dunkler und schmilzt zwischen 125° und 147°.

0.1221 g Sbst.: 0.3280 g CO_2, 0.0782 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_4$. Ber. C 73.62, H 6.74.
Gef. » 73.22, » 7.12.

2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyran].

Man löst in einer Mischung von 10 g Essigsäureanhydrid und 30 g Eisessig 0.9 g 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] in der Siedehitze auf und kocht die Flüssigkeit unter langsamem Zusatz von 3 g Zinkstaub vier Stunden am Rückflusskühler. Dann fügt man nochmals 3 g Zinkstaub hinzu und erhitzt abermals 2 Stunden lang zum Sieden, oder aber so lange, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Man filtrirt sie von unangegriffenem Zink ab und giesst sie in dünnem Strahl und unter tüchtigem Rühren in Wasser, dem etwas schweflige Säure zugesetzt worden war. Das sich dabei in weissen, amorphen Flocken abscheidende, acetylirte Benzopyran wird schnell abgenutscht, mit Wasser gewaschen, in heissem Alkohol aufgenommen und wieder ausgefällt. Dieselbe Procedur wird noch einmal wiederholt und dann das mit ganz verdünnter, schwefliger Säure nachgewaschene feuchte Präparat, auf Thontellerstücke gestrichen, im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, wobei man in derselben Weise verfährt, wie es beim nicht acetylirten Benzopyran beschrieben worden ist. Das zuerst rein weisse Präparat wird zumeist durch Oberflächenoxydation gelblich. Ausbeute 80 pCt. vom angewandten Benzopyranol.

Zerreibt man das amorphe, getrocknete 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-methyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyran], so wird es stark elektrisch. Es löst sich nicht in Wasser und Ligroïn, leicht und fast farblos dagegen

in den meisten der sonst gebräuchlichen, organischen Solventien, in concentrirter Schwefelsäure aber, ohne der Lösung Fluorescenz zu ertheilen, mit schwach gelber Farbe. Oxydirt man die essigsaure Solution des Pyrans durch Hinzufügen eines Tropfens verdünnter Salpetersäure, so wird sie gelbbraun. Das Reductionsproduct beginnt bei 100° zusammenzusintern und ist bei 118° zu einer harzigen Masse verschmolzen.

0.0926 g Sbst.: 0.2428 g CO_2, 0.0571 g H_2O.

$C_{22}H_{24}O_5$. Ber. C 71.78, H 6.52.

Gef. » 71.49, » 6.80.

2-(2'.4'-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol]: Nencki und Sieber's Resaceteïn.

Zur Entalkylirung des 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] wurden 3 g seines Hydrochlorids mit 25 ccm concentrirter Salzsäure in ein Druckrohr eingeschlossen und auf einer zwischen 150° und 180° liegenden Temperatur erhalten. Dann lässt man das entstandene Aethylchlorid abblasen und erwärmt noch einmal 20 Stunden auf etwa 165°. Lässt man nun erkalten, so ist der gesammte flüssige Theil des Röhreninhalts mit prächtig stahlblau, grün und roth schillernden Kryställchen durchsetzt. Wird nicht lange genug erhitzt, so treten daneben noch gelbrothe, goldglänzende Nadeln auf. Das von der concentrirt salzsauren Mutterlauge getrennte, krystallinische Product wird zuerst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen und endlich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Es ist das salzsaure Salz des Resacetins. Das Präparat zeigt alle von Nencki-Sieber angegegenen Eigenschaften. Es löst sich in Wasser und heissem Alkohol nur sehr wenig, leicht und vollständig dagegen mit dunkelrosarother Farbe in überschüssig zugefügter verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Neutralisirt man die Lösung oder fügt genügend Essigsäure hinzu, so fällt die freie Base in amorphen, schlecht filtrirbaren Flocken aus, übersättigt man sie stark mit Salzsäure, so scheidet sich gelb gefärbtes, salzsaures Salz ab. Das Hydrochlorid ist in verdünnter, wässriger Salzsäure 1 : 30 in der Siedehitze mit gelber Farbe löslich. Lässt man eine solche langsam erkalten, so krystallisirt es in glänzend rothen Nadeln aus.

Dieses auch von Nencki und Sieber hergestellte Salz enthält zwei Moleküle Wasser, das im Druckrohr gewonnene ein halbes.

0.1238 g Sbst.: 0.2784 g CO_2, 0.0506 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4.HCl + \frac{1}{2}$ Mol. H_2O. Ber. C 61.24, H 4.46.

Gef. » 61.30, » 4.52.

Erhitzt man bei der Entalkylirung des 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] das Druckrohr auf 180—200°, so entsteht kein »Resaceteïn«, sondern neben wenig eines schwarzen, glänzenden Harzes eine Verbindung, deren rothbraune Lösung stark grün fluorescirt. Der die Fluorescenz veranlassende Körper kann dem Reactionsproduct durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure 1 : 30 entzogen werden. Uebersättigt man dann die dunkelgelbe Lösung zunächst mit Ammoniak und dann mit Essigsäure, so scheidet sich eine Substanz in gelben Flocken aus, die in allen ihren Eigenschaften mit dem Nencki-Sieber'schen, seiner Constitution nach bis jetzt noch nicht aufgeklärten »Acetfluoresceïn«, übereinstimmen.

Um die völlige Identität des synthetisch gewonnenen »Resaceteïns« mit dem nach der Methode Sieber-Nencki hergestellten zu erweisen, wurden noch das Pikrat und das Rasinky'sche Triacetylderivat angefertigt.

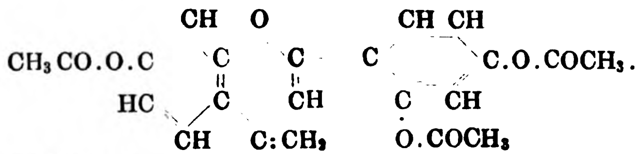
Das Pikrat des aus seinem Diäthyläther erhaltenen 2-(2'.4'-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols], d. h. des synthetischen Resaceteïns, wurde nach der von Bülow[1]) veröffentlichten Methode präparirt. Es ist mit dem a. a. O. beschriebenen Salz nach jeder Richtung hin gleich.

0.1334 g Sbst.: 0.2514 g CO_2, 0.0434 g H_2O. — 0.1476 g Sbst.: 0.2752 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.1060 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 741 mm).

$C_{22}H_{15}O_{11}N_3.H_2O$. Ber. C 51.26, H 3.30, N 8.14.

Gef. » 51.42, 51.0, » 3.6, 3.6, » 8.17.

2-(2'.4'-Diacetoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-acetoxy-[1.4-benzopyranol] (Nencki-Sieber-Rasinski's Triacetylresaceteïns):



1 g 2-(2'.4'-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] wird mit 5 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim langsamen Erkaltenlassen scheiden sich Kryställchen aus, die nach 24 Stunden abgesaugt, zuerst mehrmals mit kaltem Alkohol, dann mit Aether gewaschen werden. Ausbeute: 30 pCt. des angewandten Benzopyranols. Die Mutterlauge zu verarbeiten, verlohnt sich kaum, da sie eine Menge harziger und schmieriger Producte, die unentwirrbar sein dürften, enthält. Krystal-

[1]) Diese Berichte 36, 734 [1903].

lisirt man das rohe Triacetylderivat aus Eisessig um, so bekommt man es in kleinen, tafelförmigen, goldglänzenden Gebilden. Es löst sich nicht oder kaum in Aether und kaltem Alkohol, etwas besser in siedendem; erhitzt, beginnt er bei 229° zu schmelzen, wird bei ca. 235° dunkel und harzig, bei 239—240° zähflüssig und verhält sich im übrigen wie das von Rasinsky[1]) aus Resaceteïn hergestellte Präparat.

0.1244 g Sbst.: 0.3052 g CO_2, 0.0513 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_7$. Ber. C 67.01, H 4.56.
Gef. » 66.88, » 4.58.

Die Base, das Resaceteïn oder 2-(2'.4'-Dioxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] fällt man aus ihrer verdünnt-ammoniakalischen Lösung durch Zusatz von Essigsäure, lässt den Niederschlag absetzen, decantirt, nutscht ab, wäscht zur event. Entfernung von Acetfluorescеïn mit heissem Alkohol aus und trocknet bei 80—90°. So gewonnen, bildet die Base ein rothes, amorphes Pulver, das beim Zerreiben grüngoldenen Metallglanz annimmt. Es löst sich nicht in Wasser, nur sehr wenig in Alkohol, leichter in Aether und besser in einem grossen Theil der sonstigen, gebräuchlichen, organischen Solventien, besonders in Pyridin, mit dunkelrother Farbe. Längeres Stehenlassen ätzalkalischer, ja auch ammoniakalischer Lösungen zersetzt das Resaceteïn tiefergreifend. — Aus 3 g 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranol] erhielten wir 2 g reine Resaceteïnbase.

Analyse der bei 80—90° getrockneten Base:

0.1175 g Sbst.: 0.2892 g CO_2, 0.0554 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4 + H_2O$. Ber. C 67.18, H 4.90.
Gef. » 67.15, » 5.19.

Analyse einer bei 110° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Base:

0.1122 g Sbst.: 0.2942 g CO_2, 0.0482 g H_2O.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.88.
Gef. » 71.48, » 4.72.

Aufspaltung des 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols].

10 g des salzsauren Benzopyranols werden durch Erwärmen mit 160 ccm 10-procentiger Natronlauge in Lösung gebracht; dann legt man einen absteigenden Kühler vor und destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht eine krystallinisch erstarrende Verbindung über. Da

[1]) Rasinsky, Journ. f. prakt. Chem. [2], 26, 58 [1882].

der Process erst nach verhältnissmässig langer Zeit, d. h. in etwa 24 Stunden beendigt ist, so muss man Sorge tragen für Ersatz des verdampften Wassers. Jene Verbindung, gesammelt und umkrystallisirt, bildet farblose, bei 70° schmelzende Nadeln: Resacetophenondiäthyläther. Er wurde durch sein Phenyl- und *p*-Nitrophenyl-Hydrazon, Schmp. 157°, charakterisirt.

Phenylhydrazon des 2.4-Diäthoxyresacetophenons.

0.6 g des durch Aufspaltung gewonnenen Diäthoxyresacetophenons wurden mit Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung condensirt. Das ausgeschiedene und zweimal aus Alkohol unter Zusatz von wenig Thierkohle umkrystallisirte Hydrazon bildet gelbstichige hexagonale Krystalle. Schmp. 109°. Ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure zeigt die Bülow'sche Reaction.

0.1116 g Sbst.: 0.2974 g CO_2, 0.0747 g H_2O. — 0.0798 g Sbst.: 6.8 ccm N (23.5°, 752 mm).

$C_{18}H_{22}O_2N_2$. Ber. C 72.50, H 7.38, N 9.4.
Gef. » 72.67, » 7.48, » 9.4.

Geht bei der Destillation kein Diäthoxyresacetophenon mehr über, so stumpft man die grösste Menge des freien Alkalis mit Schwefelsäure, den Rest durch längeres Einleiten von Kohlensäure in die Flüssigkeit ab und schüttelt sie nun 6—7 Mal mit Aether aus. Die vereinigten Extracte werden mit Chlorcalcium getrocknet. Dann verjagt man das Lösungsmittel, befreit den in der Kälte krystallinisch erstarrenden Rückstand durch Aufstreichen auf Thonteller von etwas beigemengtem Oel und krystallisirt ihn aus heissem Wasser um. Man erhält Nadeln, die bei 142° schmelzen und sich schon dadurch und auch ihrer sonstigen Eigenschaften wegen als Resacetophenon charakterisiren.

0.1278 g Sbst.: 0.2957 g CO_2, 0.0600 g H_2O.

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.2, H 5.3.
Gef. » 63.1, » 5.2.

Die wässrige Mutterlauge enthält Resorcin, wie durch die Fluoresceïn- und Lacmoïd-Reaction nachgewiesen werden konnte. Es wurde in sein Dinitrosoderivat, welches sich seiner Schwerlöslichkeit wegen gut isoliren und reinigen lässt, übergeführt. Das zum Schluss aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirte Präparat enthält, längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ein halbes Molekül Wasser.

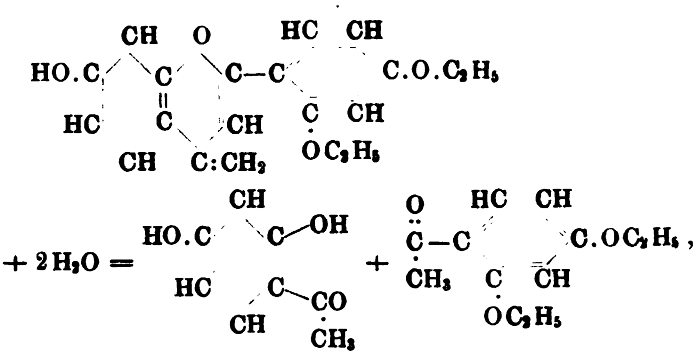
0.0619 g Sbst.: 0.0916 g CO_2, 0.0160 g H_2O.

$C_6H_4O_4N_2 . {}^1/_2 H_2O$. Ber. C 40.66, H 2.82.
Gef. » 40.38, » 2.87.

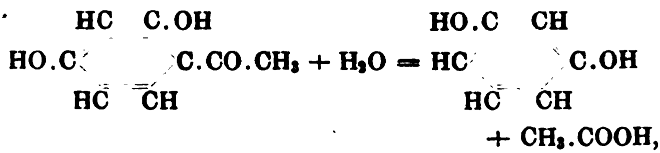
Die mit Schwefelsäure und Kohlendioxyd behandelte und dann mit Aether extrahirte, wässrige Flüssigkeit wird endlich mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und wiederum 8—10 Mal mit reinem Aether extrahirt. Die vereinigten, mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Auszüge werden bei gelinder Wärme verdampft. Der dunkel gefärbte Rückstand riecht stark nach Essigsäure, welche als solche durch die Kakodylreaction charakterisirt werden konnte.

Aus alledem geht hervor, dass die Aufspaltung des 2-(2'.4'-Diäthoxyphenyl)-4-anhydromethyl-7-oxy-[1.4-benzopyranols] im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft:

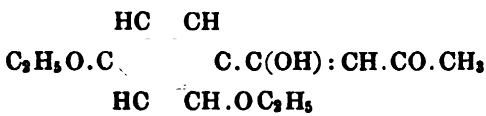
I.



II.



woraus wieder, rückwärts schliessend, die aufgestellte Constitutionsformel des aufgespaltenen Benzopyranolderivates festgelegt wird. Ausserdem folgt aber auch mit aller wünschenswerthen Schärfe, dass das mit Resorcin gekuppelte 2.4-Diäthoxybenzoylaceton bei dieser Reaction in der ganz bestimmten Ketoenolform:



reagirt hat; denn wenn das nicht der Fall gewesen wäre, so würde in unserem Benzopyranol der Diäthoxyphenylrest an Kohlenstoff 4 stehen müssen, was wiederum zur Folge gehabt haben würde, dass bei der Spaltung anstatt des Resacetophenons Diäthoxybenzophenon hätte auftreten müssen. Mit diesem Ergebniss steht die weiter vorne ganz präcise gekennzeichnete Formel des Isoxazolabkömmlings, ge-

wonnen aus unserem sogen. 1.3-Diketon und Hydroxylamin, in Einklang, und ebenso der von Bülow[1]) aufgestellte Satz, dass, wenn sogen. »1.3-Diketone« als Verbindungen betrachtet werden, in denen ein 2-werthiger X.C(OH)- und ein 1-werthiger Y.C(O)-Säurerest durch die Methenylgruppe verbunden sind, der Erstere von derjenigen Säure abstammt, deren Affinitätsconstante k grösser ist als die der zweiten.

---

62. John J. Abel: Darstellungen und Eigenschaften eines Abbauproductes des Epinephrins.

[Aus dem pharmakologischen Institut der Johns Hopkins-Universität, Baltimore, Md. Mit Unterstützung der »Carnegie-Institution«.]

(Eingeg. am 18. Januar 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

In früheren Arbeiten[2]) wurde des öfteren auf das Verhalten der fixen Alkalien und ihrer Carbonate, sowie der Hydroxyde der alkalischen Erden Epinephrinverbindungen gegenüber hingewiesen. Setzt man irgend eines dieser Reagentien zu einem Salz des Monobenzoylepinephrins, zu Epinephrin, $C_{10}H_{13}NO_3$, oder zu Epinephrinhydrat (Suprarenin, Adrenalin) — $C_{10}H_{13}NO_3 . {}^1/_2 H_2O$, so entsteht sofort ein eigenthümlicher Geruch, ähnlich dem einer Mischung von Coniin und Piperidin. Geht man von den Verbindungen aus, die weiter unten beschrieben werden sollen, so erhält man den Geruch in stärkeren Concentrationen, in welchen er mehr an den einer Mischung von Jodoform und Phenol erinnert. Suspendirt man sensitives, rothes Lakmuspapier über einem Gefäss, in dem diese Substanz sich entwickelt, so wird es rasch blau. Es ist jedoch unmöglich, definitiv zu entscheiden, ob der Geruch und die Alkalinität der Dämpfe directe Eigenschaften des primären Spaltungsproductes selbst, das im freien Zustand eine sehr unbeständige Substanz zu sein scheint, oder Charakteristica eines weiteren secundären Spaltungsproductes sind. Es gelang nun, das primäre, schwach basische Product in der Form von Salzen starker Säuren und anderer Derivate zu isoliren, und man muss ihm wohl in Bezug auf den chemischen Charakter des Epinephrins eine grosse Bedeutung zumessen. In meiner letzten Arbeit in diesen »Berichten« theilte ich mit, dass es mir gelungen war, dieses primäre Spaltungsproduct mit seinem charakteristischen Geruch zu isoliren. Die

[1]) Bülow und Issler, diese Berichte 36, 4013 [1903].

[2]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chem. 28, 5, 318; Johns Hopkins Hospital Bulletin 1897, 1901.

sehr einfache Methode wurde vor einem Jahre ausführlich beschrieben[1]). Seither haben nur leichte Modificationen Platz gegriffen. 10—15 g des gereinigten Epinephrinhydrats werden in einer Platinschale in soviel Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.2 gelöst, dass auf je 1 g Epinephrinhydrat 6 ccm der Säure kommen. Die Lösung muss sehr langsam vorgenommen werden, und es vergehen mehrere Stunden, bis die erwähnten Mengen gelöst sind. Während die Lösung vor sich geht, wird nicht erwärmt. Sobald auch nur ein wenig Substanz in Lösung geht, färbt sich die Salpetersäure blutroth; wird mehr Substanz zugefügt, so erfolgt eine lebhafte Gasentwickelung, und die Oxydation ist in vollem Lauf. Nach drei oder vier Stunden waren die 10 oder 15 g Substanz zu den 60 oder 90 ccm Salpetersäure zugegeben; nachdem die Entwickelung der Oxyde des Stickstoffs und anderer Gase aufgehört hatte, wurde nun die Schale auf's Wasserbad gestellt, worauf die Oxydation von neuem lebhaft fortschritt. Hatte sich der Inhalt der Schale etwas mehr concentrirt, so wurde ein oder zwei Mal Wasser nachgegossen und dann mit dem Eindampfen fortgefahren, bis gar kein oder nur ein sehr schwacher Geruch nach Salpetersäure sich bemerkbar machte. Man muss darauf achten, dass das Oxydationsgemisch gegen das Ende des Eindampfens nach Entfernen des Ueberschusses von Salpetersäure nicht einer zu grossen Hitze ausgesetzt wird. Der Inhalt der Schale bestand nun aus einer festen Masse geruchloser oder beinahe geruchloser Krystalle von einer hellen Strohfarbe. Die grosse Hauptmasse des krystallinischen Materials machte, wie früher schon bewiesen wurde, Oxalsäure aus.

Das andere Hauptproduct der Oxydation ist ein hygroskopisches, krystallinisches Salz der stickstoffhaltigen Base, die ich in dieser Arbeit beschreiben will.

Um zu einer Verbindung dieser Substanz zu gelangen, schlug ich folgenden Weg ein. Die in der Platinschale befindliche Krystallmasse wurde in so wenig als möglich absolutem Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Aether versetzt, wobei sich ein klebriges Präcipitat ausschied. Dieses Präcipitat wurde wiederum in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Nachdem das Präcipitat gründlich mit Aether gewaschen war, durfte man annehmen, dass es frei von ungebundener Oxalsäure war. Wurde dieses klebrige, hygroskopische Präcipitat in Wasser gelöst und diese Lösung im Vacuum zur Krystallisation angesetzt, so erhielt man eine krystallinische, aber sehr hygroskopische Verbindung (Oxalat?) der Coniin-Piperidin-ähnlichen Substanz.

[1]) Amer. Journ. of Physiology, 8, 2. Febr. 1903.

Die Leichtlöslichkeit in Wasser und Alkohol, sowie der hygroskopische Charakter der Substanz setzten ihrer Bearbeitung in dieser Form bedeutende Schwierigkeiten entgegen, weswegen zu der Darstellung von Derivaten übergegangen wurde.

Jodchlorverbindung.

Das klebrige Präcipitat wurde, nachdem jede Spur des anhaftenden Aethers entfernt war, in möglichst wenig Wasser gelöst. Zu der wässrigen Lösung wurde Jodtrichlorid in Substanz zugefügt und unter leichten Rotationen des Gefässes aufgelöst. Mit dem Verschwinden des Jodtrichlorids traten sich verzweigende, gelbe Krystalle auf, die aus einem Jodchloradditionsproduct unserer Base bestanden. Es wurde mit dem Zusatz des Jodtrichlorids so lange fortgefahren, bis es schwer wurde zu entscheiden, ob noch weitere Mengen der Base gefällt wurden. Jetzt wurde die Flüssigkeit von den Krystallen der Doppelverbindung abgegossen und von neuem mit Jodtrichlorid versetzt. Für gewöhnlich gaben die Flüssigkeiten immer noch eine gute Ausbeute an der krystallinischen Jodchlordoppelverbindung. Nun wurde die Jodtrichloridlösung von der auf diese Weise gewonnenen krystallinischen Verbindung abgesogen und diese in einem Exsiccator getrocknet, in welchem sich unten Natriumhydroxyd und oben Schwefelsäure befand. Die getrocknete Verbindung wurde in einer kleinen Menge Essigester gelöst und die Lösung tropfenweise in einen grossen Ueberschuss von Aether eingetragen, worauf die Substanz sofort in der Gestalt vollständig geformter, schlanker Prismen ausfiel. Sie wurde nur für kurze Zeit mit dem Aether in Berührung gelassen, dann auf dem Filter gesammelt, mit Aether gewaschen und in einen Exsiccator gebracht. Diese Verbindung war verhältnissmässig beständig. Im Verlauf einiger Wochen jedoch verlor sie einen Theil ihres Jods und Chlors und löste sich nicht mehr vollständig in einem kleinen Volumen Essigester, sondern hinterliess einen geringen, amorphen Rückstand, aus dem sich der Coniin-Piperidin-ähnliche Körper leicht durch Alkalien in Freiheit setzen liess. Die intacten Krystalle enthielten Jod und Chlor und gaben alle die später zu beschreibenden Reactionen, die den Stinkkörper charakterisiren. Die Jodchlorverbindung krystallisirte aus ihrer concentrirten, wässrigen Lösung in Gestalt grosser, glänzender, gelber Prismen aus. Da sie die beiden Halogene enthielt und ausserdem noch hygroskopisch war, wurde von ihrer Analyse Abstand genommen. Nach den durch Analyse der Goldverbindung erhaltenen Resultaten ist es wahrscheinlich, dass die elementare Zusammensetzung der Jodchlorverbindung der Formel $C_3H_4N_2O.HCl.JCl$ entspricht.

Goldverbindung.

Nachdem die Krystalle der Jodchlorverbindung, wie oben beschrieben, mit Aether gefällt waren, wurden sie in einer kleinen Menge Essigester und Alkohol gelöst. In diese Lösung wurde ein Ueberschuss von Goldchlorid — gelöst in Essigester — eingetragen, worauf sofort die Bildung einer in wohlgeformten Prismen krystallisirenden Goldverbindung erfolgte. Dieses Golddoppelsalz wurde auf dem Filter gesammelt und mit Essigester, absolutem Alkohol und Aether gewaschen.

Directe Darstellung der Goldverbindung aus dem hygroskopischen Oxalat.

Es stellte sich heraus, dass die Goldverbindung direct aus dem hygroskopischen Rückstand, der als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Jodchlorverbindung diente, gewonnen werden konnte, ohne dass der Umweg über die Letztere eingeschlagen werden musste. Die Lösung des Rückstandes in salzsäurehaltigem, absolutem Alkohol wurde tropfenweise in eine Lösung von Goldchlorid in Essigester oder Alkohol gebracht. Die schön geformten, prismatischen Krystalle der resultirenden Goldverbindung wurden in einem kleinen Volumen Aceton gelöst und dann durch tropfenweises Eintragen in Alkohol-Aether-Mischung (9 : 1) umkrystallisirt und gründlich mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen (Fraction I). Aus den vereinigten Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten wurden durch Einengen weitere Krystalle gewonnen und diese wie vorher aus Aceton und Alkohol umkrystallisirt (Fraction II).

Goldverbindung, aus Wasser umkrystallisirt.

Um die Methoden der Reinigung noch weiter zu variiren, löste man eine grössere Menge der eben beschriebenen Goldverbindung (3.47 g) so rasch als möglich in ca. 150 ccm heissen Wassers, zu dem ganz wenig Salzsäure zugesetzt war. Wurde diese Lösung in Eiswasser gestellt, so fielen sogleich schwere, klumpige Krystalle zu Boden. Auch bildete sich in Folge von Reduction ein kleiner Niederschlag metallischen Goldes. Nachdem sich die Krystalle aus der abgekühlten Lösung vollständig abgesetzt hatten, wurden sie zuerst gut mit kaltem Wasser, dann mit absolutem Alkohol und Aether gewaschen. Auf diese Weise wurden etwas mehr als 3 g der Verbindung erhalten. Das Ganze wurde nun in so wenig als möglich warmem Aceton gelöst und tropfenweise in absoluten Alkohol eingetragen. Da die Menge des Alkohols ziemlich gross war, betrug die Ausbeute an der auf diese Weise umkrystallisirten Goldverbindung nur 0.937 g (Fraction I).

Die Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten wurden unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingedampft und mit einem Ueberschuss von Aether behandelt, wobei die Goldverbindung vollständig in Form kleiner Prismen ausfiel.

Diese Fraction II wurde wieder in Aceton gelöst und in eine Alkohol-Aether-Mischung gegeben. Die Goldverbindung fiel in Gestalt grosser Prismen genau wie die der Fraction I aus. Das Gewicht der Fraction II betrug nach der Umkrystallisation 1.15 g.

Analysen:

Da diese und alle anderen Verbindungen unserer Substanz bei einer gewissen Temperaturhöhe verpuffen, mussten bei den verschiedenen Analysen besondere Vorsichtsmaassregeln ergriffen werden. Für Kohlenstoff- und Stickstoff-Bestimmungen musste die Verbindung gut mit einer bedeutenden Menge einer sorgfältig gereinigten Mischung von Bleichromat und Bleioxyd [1]), die frei von Bleicarbonat war, vermischt werden. Eine Controllverbrennung zeigte die Bleichromatmischung frei von Kohlenstoff und Kohlensäure. Hatte die Verbrennung der Substanz einmal angefangen, so wurde Sauerstoff eingeleitet und zwar bis zur Beendigung der Verbrennung. Das Ende der Verbrennungsröhre enthielt neben der reducirten Kupfer- noch eine Silber-Spirale. Damit dem Zweifel, ob aller Kohlenstoff der Substanz erhalten worden wäre, kein Raum blieb, kam in zwei Analysen eine Verbrennungsröhre von der doppelten gewöhnlichen Länge,- die neben der Mischung von Bleichromat und Bleioxyd noch Kupferoxyd enthielt, zur Verwendung. In diesen Fällen mussten auch natürlicherweise zwei Verbrennungsöfen in Gebrauch gezogen werden. Der zwischen den Oefen exponirte Theil der Röhre wurde mit zwei Bunsen-Brennern erhitzt.

Wie in allen meinen früheren Stickstoffbestimmungen nach Dumas wurde der reine Magnesit, der die Kohlensäure lieferte, in einer kurzen Röhre auf einem getrennten Ofen erhitzt. Ein excessiver Wassergehalt des Magnesits sammelt sich in einer dazu geeigneten Glasverbindung mit der Verbrennungsröhre. Auch kühlt dieses Verbindungsstück die erhitzte Kohlensäure genügend, um die Analyse der leichtest zersetzlichen Stickstoffverbindungen zu ermöglichen, ohne dass man fürchten müsste, dass eine flüchtige Stickstoffverbindung vor dem Beginn der Verbrennung ausgetrieben werde.

Vergleichende, mittels der Kjeldahl'schen Methode erlangte, Resultate können nicht angeführt werden. Eine vorläufige Analyse von 0.3134 g der Goldverbindung nach Kjeldahl-Gunning lieferte auch nicht eine Spur von Ammoniak. Dieses Verhalten ist analog dem der Platinsalze von Ammoniakbasen, welche, wie Delépine gezeigt hat, beim Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure freien Stickstoff abgeben.

In allen Fällen waren die zur Analyse kommenden Goldsalze bei Zimmertemperatur über Schwefelsäure getrocknet worden. Das Salz ist durchaus beständig und ändert sein Gewicht beim Stehen über Schwefelsäure nicht.

[1]) de Roode, Amer. Chem. Journ. 12, 226 [1890].

I. Goldsalz, hergestellt aus der Jodchlorverbindung.

0.3836 g Sbst.: 0.1234 g CO_2, 0.0425 g H_2O. — 0.3912 g Sbst.: 0.1263 g CO_2, 0.0460 g H_2O. — 0.2769 g Sbst.: 16 ccm N (über 50-proc. KOH) (22°, 761 mm).

$C_3H_4N_2O.HCl.AuCl_3$. Ber. C 8.49, H 1.19, N 6.62.
Gef. » 8.76, 8.81, » 1.23, 1.31, » 6.70.

II. Goldsalz direct aus dem hygroskopischen Product, das bei der Oxydation mit Salpetersäure gewonnen wird, hergestellt. Fraction I, umkrystallisirt. Verbrennungsröhre bei den Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen von doppelter Länge.

0.3070 g Sbst.: 0.0978 g CO_2, 0.0333 g H_2O. — 0.3092 g Sbst.: 0.0966 g CO_2, 0.0345 g H_2O. — 0.2796 g Sbst.: 16.4 ccm N (über 50-proc. KOH) (17°, 761 mm). — 0.3020 g Sbst.: 18.4 ccm N (über 50-proc. KOH) (22°, 761 mm).

0.1302 g Sbst. in Wasser aufgeschlämmt und mit Natriumamalgam auf dem Wasserbade zersetzt. Die von dem Quecksilber befreite Lösung ergab 0.1744 g AgCl.

0.3724 g Sbst., nach der Scheibler'schen Methode mit metallischem Magnesium reducirt, lieferte 0.1719 g Au.

Fraction II, umkrystallisirt.

0.2824 g Sbst.: 17.2 ccm N (über 50-proc. KOH) (22°, 761 mm). — 0.2624 g Sbst.: 0.3508 g AgCl. (Sbst. wie zuvor mit Natriumamalgam zersetzt).

$C_3H_4N_2O.HCl.AuCl_3$.

Ber.	C 8.49,	H 1.19,	N 6.62,	Cl 33.44,	Au 46.49.
Gef.	» 8.69, 8.52,	» 1.21, 1.24,	» 6.91, 7.06,	» 33.12,	» 46.16.
Fraction II.	—	—	» 7.06,	—	» 33.06.

III. Goldsalz erst aus Wasser, dann zwei Mal aus Aceton-Alkohol-Aether krystallisirt.

Fraction I. 0.3110 g Sbst.: 0.0997 g CO_2, 0.0321 g H_2O. — 0.4328 g Sbst.: 0.2000 g Au (Scheibler'sche Methode). Die von dem Gold befreite Lösung gab 0.5844 g AgCl.

$C_3H_4N_2O.HCl.AuCl_3$. Ber. C 8.49, H 1.19, Au 46.49, Cl 33.44.
Gef. » 8.74, » 1.15, » 46.21, » 33.39.

Die angeführten analytischen Daten zeigen deutlich, dass wir es hier mit einer einheitlichen und reinen Verbindung zu thun haben. Der Procentsatz der verschiedenen Elemente ändert sich nicht, gleichgültig ob man das Goldsalz direct von dem Oxydationsproduct ausgehend herstellt oder auf dem Umwege über die Jodchlorverbindung, oder aus welchen Lösungsmitteln man es auskrystallisiren liess.

Werden die Durchschnittswerthe der gut übereinstimmenden Analysen den theoretischen Werthen für die angenommene Formel an die Seite gestellt, so ergiebt sich

$C_3H_4N_2O.HCl.AuCl_3$. Ber. C 8.49, H 1.19, N 6.62, Cl 33.44, Au 46.49.
Gef. » 8.70, » 1.23, » 6.93, » 33.19, » 46.19.

Die Uebereinstimmung der durch die Analyse gefundenen mit den theoretisch verlangten Werthen berechtigt uns, die angegebene Formel als Ausdruck der elementaren Zusammensetzung der neuen Base zu adoptiren.

In Bezug auf die Ausbeute, die mittels der Oxydation des Epinephrinhydrats mit Salpetersäure erhalten wurde, mag erwähnt werden, dass in einem der früheren Experimente 12.3 g Epinephrinhydrat 2.42 g des umkrystallisirten Goldsalzes gaben. In einem späteren Experiment gaben 14.5 g Epinephrinhydrat 3.47 g des umkrystallisirten Goldsalzes. In drei weiteren Fällen mit ähnlichen Mengen Ausgangsmaterial wurden die Jodchlorverbindung und das Goldsalz nicht gewogen. Die Ausbeute war jedoch allem Anschein nach sicher nicht geringer als die eben zahlenmässig angegebene.

Es ist demnach, trotzdem eine ziemlich bedeutende Menge der Base in den zur Trennung der freien Oxalsäure von dem Oxydationsproduct benützten Alkohol und Aether übergeht, und trotz der unvermeidbaren Verluste, die mit dem Umkrystallisiren des Goldsalzes verbunden sind, die Ausbeute an diesem und der Jodverbindung sehr zufriedenstellend. Es ist möglich, dass eine Verbesserung des Processes mich in den Stand setzen wird, den grösseren Theil des Stickstoffs des Epinephrins in der Form der Verbindung $C_3H_4N_2O$ zu erhalten.

Wie erwähnt, geht eine bedeutende Menge der neuen Base zugleich mit der Oxalsäure bei der Reinigung in Lösung. In einem Experiment wurde mit der Oxalsäure eine kleine Quantität einer Substanz von Säurecharakter vermischt gefunden. Sie wurde mit Hülfe organischer Lösungsmittel von der Oxalsäure befreit, in Gestalt schlanker Prismen erhalten und gab bei trockner Destillation mit Zinkstaub weder Pyrrol, noch entwickelte sie beim Erhitzen mit festem Kaliumhydrat alkalische oder riechende Dämpfe. Beim Erhitzen mit einer Mischung pulverisirten Kaliumhydrats und Zinkstaub entwickelten sich sofort grosse Mengen Ammoniak.

Dieses krystallinische Product ist wohl ein Nitrokörper; ob es jedoch dem Epinephrin selbst entstammt oder einer Verunreinigung, die noch in dem besonderen Epinephrinpräparat enthalten war, muss für den Augenblick unentschieden bleiben. Gelegentlich einer zweiten Oxydation konnte ich keine Spur dieser Substanz finden.

Eigenschaften der neuen Verbindung $C_3H_4N_2O$.

Die Substanz ist eine sehr schwache Base. Denn auf Zusatz frisch bereiteten reinen Calciumcarbonats oder sogar Calciumacetats zu einer Lösung des ursprünglichen Oxydationsproductes oder auch der

wiederholt krystallisirten Jodchlorverbindung macht sich sofort der charakteristische, unangenehme Geruch bemerkbar, der sich immer an das Freiwerden der Base knüpft, und sensitives Lakmuspapier wird von den entweichenden Dämpfen gebläut. Magnesium- und Calcium-Hydrat haben denselben Effect. Die Löslichkeit des Körpers in Alkalien — allerdings tritt hierbei zweifellos eine Zersetzung ein — und seine Fähigkeit, Metalle wie Silber und Chrom aufzunehmen, deuten darauf hin, dass unsere Base auch die Charakteristica einer schwachen Säure besitzt.

Bis jetzt wurde die Substanz noch nicht als freie Base erhalten, und es existiren manche Anhaltspunkte, welche die Möglichkeit ihrer Existenz im freien Zustande sehr unwahrscheinlich machen. Sie kann nicht mittels strömenden Wasserdampfes aus ihren wässrigen Lösungen abdestillirt werden. Fügt man zu der im Auffangkolben befindlichen Säure ein Alkali, so entsteht nicht der charakteristische Geruch, sondern nur ein ammoniakalischer, fischartiger (Methylamin?)[1]).

Die grosse Unbeständigkeit der freien Base in Gegenwart von freien Alkalien und Sauerstoff zeigt sich auch in folgendem Versuche. Etwa 0.5 g der Jodchlorverbindung wurden mit Natriumsuperoxyd versetzt, wobei sofort der charakteristische, üble Geruch in intensiver Weise auftrat. Nun wurde versucht, den anscheinend nur in geringem Grade flüchtigen, riechenden Körper mittels eines Luftstroms in ein kleines Volumen einer concentrirten Jodtrichloridlösung überzuführen. Selbst beim stundenlangen Durchleiten des Luftstroms bildete sich keine Spur der charakteristischen Jodchlorverbindung in der vorgelegten frischen Jodtrichloridlösung, sogar beim Erwärmen der mit Natriumsuperoxyd versetzten Jodchlorverbindung auf 60°. Beim Eindampfen der Jodtrichloridlösung in einem hierzu geeigneten Exsiccator hinterblieb ein Residuum, das nach Zusatz von Alkali nur den Fischgeruch eines Amins entwickelte. Die ursprüngliche mit Natriumsuperoxyd versetzte Lösung gab immer noch den charakteristischen, unangenehmen Geruch. Gelegentlich der Analyse des Goldsalzes wurde das Chlor mittels Natriumamalgam in Freiheit gesetzt, aber auch so trat zuerst nur dieser Geruch auf. Aus allen diesen Angaben lässt sich entnehmen, dass unsere Verbindung sehr leicht zersetzlich ist und zwar unter Auftreten von Aminen bezw. Ammoniak. Beim gelinden Erhitzen der Jodchlorverbindung mit pulverisirtem Kaliumhydrat entsteht zuerst nur ein Geruch nach Pyrrolidin, später der Fischgeruch der Amine, und endlich entwickelt sich Pyrrol in reichlichen Mengen. Pauly's Angaben, wonach sich beim wässrigen Erwärmen des Epinephrinhydrats (Adrenalin)

[1]) Ueber Abspaltung eines primären Amins aus meinem Monobenzoylproduct siehe The Johns Hopkins Hospital Bulletin 1898, 4.

mit concentrirten Alkalien Methylamin entwickelt, stimmt gut mit unseren Befunden überein. Aus dem Auftreten von Aminen unter den gegebenen Bedingungen darf jedoch nicht auf die Existenz eines an Stickstoff gebundenen oder überhaupt eines präformirten Alkyls geschlossen werden. Die Einwände, die Pauly gegen die Annahme v. Fürth's, dass das Epinephrin eine Methylimidgruppe enthalte, geltend macht, sind nach meiner Ansicht stichhaltig.

Ein Versuch, durch Behandlung der Jodchlorverbindung mit Silberoxyd zur freien Base zu gelangen, führte zu folgendem Resultat.

Im ersten Experiment wurden etwa 0.5 g Jodchlorverbindung in wässriger Lösung für kurze Zeit mit frisch bereitetem Silberoxyd behandelt. Das Filtrat, das ganz schwach nach der freien Base roch, war zunächst vollständig klar und reagirte neutral. Bald jedoch wurde es trübe und färbte sich leicht gelblich. Es wurde im Exsiccator in vacuo eingeengt. Nach 12 Stunden fand sich ein solider Krystallknopf von silberigem Aussehen am Boden der Schale, deren Wände eine ziemlich bedeutende Silberablagerung trugen. Der Krystallknopf wurde in Alkohol gelöst und etwas Aether zugesetzt. Da kein Niederschlag eintrat, wurde die Alkohol-Aether-Mischung in vacuo eingedampft. Die Schale war bis auf einen kleinen Silberniederschlag auf ihrer Seite leer. Hierauf wurden 2 g der Jodchlorverbindung in wässriger Lösung mit einem grossen Ueberschuss von Silberoxyd für längere Zeit gut geschüttelt und der Process mit dem Filtrate wiederholt. Das Filtrat war wie vorher geruchlos und klar, wurde jedoch bald trübe und verbreitete einen üblen Geruch. Es wurde in zwei Glasschalen gegeben und im Exsiccator unter gewöhnlichem Druck eingeengt. Nach einigen Tagen waren die Schalen mit einer starken Schicht reducirten Silbers ausgekleidet und verbreiteten intensiv den charakteristischen Geruch.

In einer der Schalen befanden sich noch einige Tropfen gelblicher Flüssigkeit unter einem Silberhäutchen. Sie wurden in etwas Alkohol aufgenommen und gaben auf Zusatz von Aether eine unbedeutende Menge eines klebrigen Niederschlages, der auf Zusatz von Alkali die geruchliefernde Substanz in Freiheit treten liess. Es ist demnach klar, dass sich eine sehr unbeständige Silberverbindung bildet, die nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln isolirt werden kann, und die leicht während ihrer Autoreduction zerstört und verflüchtigt wird.

Das ursprüngliche Oxydationsproduct und die Jodchlorverbindung reduciren ammoniakalische Silberlösungen langsam beim Stehen bei Zimmertemperatur, sofort bei Anwendung gelinder Hitze. Silberacetat wird ebenfalls beim Kochen reducirt, sogar ohne Zusatz von Ammoniak.

Fehling's Lösung wird ebenfalls prompt zu Kupferoxydul reducirt. Eine wässrige Lösung giebt eine Fällung mit neutralem und basischem Bleiacetat, mit Phosphormolybdän- und Phosphorwolfram-Säure und wahrscheinlich mit vielen anderen Alkaloïd-Fällungsmitteln. Beim Erhitzen irgend einer Verbindung der Base mit Zinkstaub entwickelt sich prompt Pyrrol in grossen Mengen.

Wir haben es hier offenbar mit einem Atomcomplex zu thun, der viele Reactionen mit dem Epinephrinhydrat gemeinsam hat, besonders die Fähigkeit, metallische Salze zu reduciren, und sich ausserdem gewissen Alkaloïd-Reagentien gegenüber wie die alkaloïdartigen Formen des Epinephrins, wie Epinephrin selbst ($C_{10}H_{13}NO_3$) und Monobenzoylepinephrin ($C_{17}H_{17}NO_4$) verhält. Dieser Atomcomplex ist sehr resistent gegen Chromsäure. Ein Gramm Epinephrinhydrat wurde in Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade 5 Stunden lang mit einem Ueberschuss von Chromsäureanhydrid behandelt. Dann wurde es eine kurze Zeit mit einem Ueberschuss von Ammoniak gekocht, das resultirende, schwarze Präcipitat gesammelt und mit Wasser gewaschen. Daraufhin wurde es auf dem Wasserbade mit rauchender Salpetersäure weiter oxydirt. Auf diese Weise gelangte man zu einem grünlichen, amorphen Rückstand, der Chrom enthielt und auf Zusatz von Alkali oder Natriumsuperoxyd sofort den charakteristischen Geruch entwickelte. Dies beweist, dass der in Frage stehende Atomcomplex dem eben beschriebenen energischen Process gegenüber sich resistent erwies. Ich möchte bemerken, dass ich mit dem Studium der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat und anderen Oxydationsmitteln auf die Salze des Körpers $C_3H_4N_2O$ beschäftigt bin.

Es bleibt noch zu erwägen, zu welcher Klasse von Verbindungen dieses Abbauproduct $C_3H_4N_2O$ gehört. Der eigenthümliche üble Geruch der Substanz — obwohl es möglich ist, dass dieser eher einem Zerfallsproduct als der intacten Substanz selbst zukommt —, ihre Fähigkeit Metallsalze zu reduciren, ihre auffallende Beständigkeit Chromsäure und Salpetersäure gegenüber, ihr Verhalten bei der Zerstörung mit Alkali oder Zinkstaub und ihre elementare Zusammensetzung deuten insgesammt auf die Möglichkeit, dass hier ein Sauerstoffderivat eines Pyrazol- oder Imidazol-Kernes vorliegt. So ist der heterocyclische Kern Glyoxalin (Imidazol) z. B. nicht resistenter gegen Chromsäure als unsere Base. Es gelang mir jedoch bei einem isolirten Versuche mit dem Goldsalz der Base nicht, die Knorr'sche Pyrazolreaction zu bekommen. Nach mehrtägigem Stehen der alkalischen, mit Aether extrahirten Lösung, die bei dieser Reaction erhalten wurde, schied sich beim Eindampfen eine klebrige, in Alkohol leicht lösliche Masse ab, die Fehling'sche

Lösung und Silbernitrat noch reducirte, aber auf Zusatz von Alkali nicht mehr den charakteristischen, Coniin-Piperidin-ähnlichen Geruch, sondern einen mehr an Pyrrol erinnernden gab.

Ich bin mit weiteren Arbeiten über die Constitution meiner Verbindung beschäftigt. Jedenfalls betrachte ich dieses Abbauproduct als den Schlüssel zur Structur und dem chemischen Charakter des Epinephrinmoleküls. Ich möchte noch ein Experiment anführen, das zu der ausgesprochenen Vermuthung hinsichtlich des Kerntypus unserer Substanz in Beziehung steht. Mischt man ein wenig Antipyrin gut mit pulverisirtem Kaliumhydrat und schmilzt die Mischung vorsichtig, bis das Antipyrin als ein rothes Oel auf dem Alkali schwimmt, so genügt ein weiteres vorsichtiges, kurzes Erhitzen, um denselben Geruch in etwa derselben Intensität zu erzeugen, den unsere Substanz von sich giebt. Obwohl Geruchsreactionen leicht zu falschen Schlüssen führen können, so bekräftigt mich doch dieses einfache Experiment in meiner Ansicht, dass meine Substanz sich als eine den Pyrazolonkörpern verwandte herausstellen wird.

v. Fürth[1]) sprach neulich die Vermuthung aus, dass mein Monobenzoylepinephrin durch Condensation zweier Moleküle Suprarenin entstehe, unter Austritt der Hälfte des Stickstoffs in Form einer flüchtigen Base, vielleicht nach der Gleichung $2 C_9H_{13}NO_3 - NH_2(CH_3) - 2 H_2O - H_2 = C_{17}H_{15}NO_4$[2]). Er gründet seine Ansicht darauf, dass nach Einwirkung von 2-proc. Schwefelsäure auf das freie Suprarenin im Autoclaven unter einem Druck von 3—5 Atmosphären eine Lösung resultire, die bei der Destillation mit geglühter Magnesia eine flüchtige Base abgebe.

Diese Vermuthung v. Fürth's erweist sich auf den ersten Blick als absolut haltlos. Der von ihm eingeschlagene Weg führt ihn ganz einfach zur alkaloïdartigen dehydrirten Form ($C_{10}H_{13}NO_2$), von der ich nachgewiesen habe, dass sie, mit Magnesia versetzt, schon bei Zimmertemperatur basische Dämpfe entwickelt, und zwar leichter als das ursprüngliche Hydrat. Die Filtrate (Alkohol und viel Aether) des mit starker Schwefelsäure dehydrirten Epinephrinhydrats enthalten keine Spur Methylamin und nur sehr wenig alkaloïdartiges Sulfat, $(C_{10}H_{13}NO_2)_2H_2SO_4$. Es erfolgt also die Umwandelung in diesem Falle quantitativ. Das Sulfat verhält sich Magnesia gegenüber wie v. Fürth's Autoclaven-Lösung. Selbstverständlich giebt dieses Sulfat beim Erhitzen mit 93-proc. Schwefelsäure keine Benzoësäure ab. Der-

[1]) Sitzungsb. der Akad. d. Wissensch. in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; 112, Abth. III, März 1903.

[2]) Meine frühere Formel siehe Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chem. 28, 318.

selbe Autor erhebt den Einwand, dass ich den quantitativen Nachweis für die Anwesenheit eines Benzoylradicals in meiner Monobenzoyl-Reihe schuldig geblieben sei. Den quantitativen Nachweis glaubte ich mir ersparen zu dürfen, da neben dem qualitativen Nachweis[1]) der Benzoësäure in diesen Producten noch die Resultate der Analyse zwanglos auf die Anwesenheit eines Benzoylradicals im Molekül hindeuteten. Ausserdem liessen analoge Salze des Epinephrins, die nicht auf dem Wege der Benzoylirung, sondern z. B. durch Acetylirung, erhalten waren, niemals Benzoësäure abspalten. Fernerhin habe ich früher auch nachgewiesen[2]), dass die Ansicht v. Fürth's, wonach das Epinephrin eine Substanz sein sollte, die von Ammoniak gefällt werde, aber unfähig sei, ein Eisensalz zu bilden oder Silbernitrat zu reduciren etc., und dass es demnach im Grunde genommen durchaus verschieden wäre von der blutdrucksteigernden Substanz auf einem Irrthum beruhte.

Pauly[3]) giebt, wie v. Fürth, der elementaren Formel $C_9H_{13}NO_3$ für Epinephrinhydrat (Suprarenin, Adrenalin) meiner Formel $C_{10}H_{13}NO_3 . ^1/_2 H_2O$ gegenüber den Vorzug.

Der Unterschied der Analyse liegt im Stickstoffgehalt. Ich[4]) finde 7.08—7.15 pCt. N (Dumas), Pauly 7.49—7.89 pCt. (Dumas), v. Fürth einen Durchschnitt von 8.43 pCt. (Dumas) und 7.65 pCt. (Kjeldahl) (eine Analyse). Pauly führt die Analysen von v. Fürth, Takamine und Aldrich neben seinen gegen mich an, die alle einen höheren Stickstoffgehalt finden. Auf Leser, denen die betreffenden Originalarbeiten nicht zugänglich waren, könnten die Zahlenangaben Pauly's einen bedeutenden Eindruck machen, und seine Gründe wären auch nicht schlecht, wenn nur die Analysen der angeführten Autoren auch sonst einigermaassen gut übereinstimmten.

	Takamine[5])	Aldrich[6])	v. Fürth[7])	Pauly[8])	
C	59.39	57.89	58.40	58.73	58.63
H	7.88	7.33	7.31	7.05	7.07
N	7.88	7.50	8.43	7.89	7.49

$C_9H_{13}NO_3$. Ber. C 59.01, H 7.10, N 7.65.

$C_{10}H_{13}NO_3 . ^1/_2 H_2O$. Ber. C 58.82, H 6.86, N 6.86.

In dieser Tabelle sind die analytischen Resultate der einzelnen Autoren zusammengestellt. Die Abweichungen der Analysen unter-

[1]) The Johns Hopkins Hospital Bulletin 12, 339 [1901].
[2]) loc. cit. S. 80.
[3]) Diese Berichte 36, 2944 [1903].
[4]) Diese Berichte 36, 1839 [1903].
[5]) American Journal of Pharmacy 73, 523.
[6]) American Journal of Physiology 5, 457.
[7]) Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; 112, Abth. III, März 1903, S. 1.
[8]) Diese Berichte 36, 2944 [1903].

einander liegen ausserhalb der erlaubten Fehlergrenzen, und es ist nur der reinsten Willkür möglich, sich auf solche Analysen zu berufen. So findet Takamine einen zu hohen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt, während sein Stickstoffgehalt sich mit dem Pauly's deckt. v. Fürth's Durchschnitt aus vier sehr gut übereinstimmenden Dumas-Analysen ist annähernd um 1 pCt. höher als die niedrigste Stickstoff-Zahl Pauly's. Aldrich verbindet mit einer unmöglich niederen Zahl für Kohlenstoff einen niederen Werth für Stickstoff. v. Fürth drückt sich auch viel vorsichtiger aus, »— wird man sich aber klar machen müssen, dass diese Formel wohl auch fernerhin noch einer etwaigen Correctur gewärtig sein muss« etc. Er betont anlässlich seiner hohen Stickstoff-Zahlen die Möglichkeit, dass seine Suprareninpräparate eine kleine Menge adhärirenden Ammoniaks beharrlich festgehalten haben könnten, und ich bin fest überzeugt, dass er damit das Richtige getroffen hat.

Verunreinigungen, vielleicht neben zurückgehaltenem Ammoniak, dürften für den hohen Kohlenstoff-Gehalt Takamine's wie für den niederen Aldrich's verantwortlich sein. Da der ursprüngliche Process Takamine's wenig geeignet ist, zu einem analysenreinen Material zu führen, habe ich den in meiner letzten Mittheilung angegebenen complicirteren Weg der Reinigung eingeschlagen. Ich möchte noch erwähnen, dass es nicht genügt, ein aschenfreies Präparat zu erhalten; sondern es darf auch keinen organischen Phosphor enthalten. Abgesehen davon, muss man die mögliche Zurückhaltung kleiner Ammoniakmengen vermeiden, die von Pauly nicht mit Sicherheit ausgeschlossen wurde. Ich habe deshalb das Waschen mit abgekochtem Wasser noch eine lange Zeit fortgesetzt, nachdem jede Spur der zur Auflösung verwendeten Säure entfernt war. Forscher, die nicht genügend mit den Eigenschaften des Epinephrins vertraut sind, könnten auf den Verdacht kommen, dass bei meiner Arbeitsmethode etwas Stickstoff verloren gegangen sei. Anlässlich früherer Versuche[1]) machte ich die Beobachtung, die auch v. Fürth aufgefallen war, dass Präparate, die anscheinend sorgfältig gewaschen und nach Abdunstung des Aethers an der Luft getrocknet waren, über Kalk gestellt Stickstoff in Form von Ammoniak und der Coniin-Piperidin-ähnlichen basischen Substanz abgaben. Später überzeugte ich mich, dass dieses Verhalten von der Gegenwart kleiner Mengen Ammoniaksund von der unvollständigen Trocknung abhängig war. Ausführliche Untersuchungen ergaben, dass die Substanz, wenn sie durch gründliches Waschen vom Ammoniak befreit und nach Abdunstung des Aethers sofort im Vacuumexsiccator gut getrocknet wurde, sehr stabil war, vorausgesetzt dass fernerhin keine Feuchtigkeit zutrat.

[1]) The Johns Hopkins Hospital Bulletin 13, 29 [1902].

Auch der Einfluss verschiedener Temperaturen auf die vorher gründlich getrocknete Substanz im V. Meyer'schen Vacuumtrockenapparat über Schwefelsäure wurde einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die verschiedenen Temperaturen wirkten für 2—3 Stdn. ein. Bei Temperaturen von 60—115°, die durch diesen Zeitraum einwirkten, wurde niemals die geringste Aenderung im Gewicht oder Aussehen notirt. Wird die Substanz aber in Gegenwart von Feuchtigkeit erwärmt, so tritt Zersetzung ein. Ob die vorher gründlich im Vacuumexsiccator getrocknete Substanz in der Versuchsanordnung v. Fürth's, der den Körper bei 50—60° für 3 Tage über Schwefelsäure im Vacuum hielt und Aenderungen eintreten sah, sich auch zersetzt hatte, bedarf noch dringend des Beweises. Bei gewöhnlichen Temperaturen konnte auch v. Fürth die Substanz 3 Tage im Vacuum über Schwefelsäure stehen lassen, ohne dass sie Stickstoff (gef. 8.02 pCt.) verloren hätte. Erst beim Erhitzen auf 145—172° tritt bei meiner Versuchsanordnung rasch eine augenfällige Veränderung ein.

Z. B.: 0.2288 g, eine Stunde in vacuo bei 145° gehalten, verloren nur 0.001 g; ferneres Erhitzen für 1 Stde. auf 155—160° führte zu einem weiteren Verlust von 0.0004 g; wurde jetzt etwa 15 Minuten auf 178—180° erhitzt, so betrug die Einbusse an Gewicht 0.007 g. Längeres Erhitzen führte zu weiteren Verlusten. Eine Probe, die für etwa $^1/_2$ Stunde auf 178° erhitzt war, hatte 6.09 pCt. ihres Gewichtes verloren[1].

Das alkaloïdähnliche Sulfat $(C_{10}H_{13}NO_3)_2H_2SO_4$ jedoch verträgt schon eine Erwärmung in vacuo über 75° nicht ohne Gewichtsverlust. Die Präparate, deren Analysen in meiner letzten Arbeit gegeben wurden, wurden für 1—2 Stdn. in vacuo auf 45° erwärmt, um jede mögliche Zurückhaltung von Alkohol zu vermeiden. Es trat hierbei keine Gewichtsveränderung ein. Ich unterliess es, in meinem letzten Bericht diese Versuche anzuführen, da sie nach meiner Ansicht die Arbeit nur ungebührlich in die Länge gezogen hätten.

Die Elementarformel $C_{10}H_{13}NO_3 . {}^1/_2 H_2O$ stützt sich auf die Analyse von Präparaten, die nach zwei sehr verschiedenen Methoden dargestellt waren und bei deren Darstellung ganz besonderer Nachdruck auf die sorgfältigste Reinigung und auf die Entfernung jeder Spur adhärenten Ammoniaks gelegt worden war. Ausserdem findet sie eine Bestätigung in den Analysen von Salzen und Derivaten. Die bisher gegen die Formel $C_{10}H_{13}NO_3 . {}^1/_2 H_2O$ erhobenen Einwände enthalten auch nicht den Schatten eines Grundes, der mich veranlassen könnte, eine Aenderung vorzunehmen.

[1]) In meiner letzten Mittheilung wurde die Temperatur, bei welcher die Aenderung eintritt, irrthümlicher Weise als 117° anstatt 177° gegeben.

63. Otto N. Witt und Kurt Ludwig: Ueber die Darstellung von Baryumnitrit.
(Erwiderung an Hrn. W. Meyerhoffer).

(Eingegangen am 28. Januar 1903).

Unsere vor kurzem (diese Berichte 36, 4384) veröffentlichte Untersuchung über die Darstellung von Baryumnitrit ist von Hrn. W. Meyerhoffer im letzten Hefte dieser Zeitschrift (diese Berichte 37, 261) zum Gegenstande einer theoretischen Erörterung gemacht worden, welche wir nicht mit Stillschweigen übergehen möchten.

Wir haben gefunden, dass die Gewinnung von Baryumnitrit nach dem von Matuschek ausgearbeiteten Verfahren durch Umsetzung äquivalenter Mengen von Natriumnitrit und Baryumchlorid nur in sehr unvollständiger Weise gelingt, dass aber das gesuchte Salz ganz glatt erhalten werden kann, wenn man einen Ueberschuss an Natriumnitrit verwendet (wir empfehlen das Doppelte der äquivalenten Menge, also 4 Mol. auf ein Mol. Chlorbaryum), und wir haben die Nothwendigkeit einer derartigen, auf den ersten Blick paradox erscheinenden Arbeitsweise aus dem seit langer Zeit bekannten Aussalzungsgesetz abgeleitet, wobei wir der Bequemlichkeit halber von den Ionen der in Betracht kommenden Salze gesprochen haben. Dies veranlasst nun Hrn. Meyerhoffer zu der Behauptung, dass wir unsere Erklärung aus der elektrolytischen Dissociationstheorie abgeleitet hätten, welche in ihrem heutigen Zustande zu einer solchen Erklärung ungeeignet sei. Hr. Meyerhoffer geht dann dazu über, von anderem Standpunkte aus eine Erklärung der von uns »unbewusst« gefundenen Thatsachen zu suchen.

Wie es mit der »Erklärung« des Hrn. W. Meyerhoffer bestellt ist, werden wir sogleich zeigen. Zunächst wollen wir dem uns gemachten Vorwurf, in rein empirischer Weise gearbeitet zu haben, durch die Mittheilung der Art und Weise begegnen, in welcher unser Verfahren ausgearbeitet worden ist. Wir haben, als wir den ungünstigen Verlauf der von Matuschek gegebenen Vorschrift erkannt hatten, genau wie wir es in unserer ersten Mittheilung angegeben haben, zunächst die Zusammensetzung der erhaltenen Lösungen und Salzausscheidungen bestimmt. Dann aber haben wir lediglich durch Anwendung des Aussalzungsgesetzes a priori abgeleitet, dass die Anwendung eines Ueberschusses von Nitrit zum Ziele führen würde. Nun erst wurde ein entsprechender Versuch angestellt, der auch sofort das erwartete Resultat lieferte.

Aus dieser Thatsache ergiebt sich, dass, so ungeeignet auch die elektrolytische Dissociationstheorie nach der Ansicht des Hrn. Meyer-

hoffer zur Deutung des vorliegenden Falles sein mag, das Aussalzungsgesetz jedenfalls vollkommen geeignet ist, um dem praktisch arbeitenden Chemiker mit voller Sicherheit den richtigen Weg zu weisen und ihm das zeitraubende Probiren zu ersparen, welches Hr. Meyerhoffer ganz unberechtigter Weise als den Weg betrachtet, der uns zum Ziele führte.

Natürlich steht es Hrn. Meyerhoffer frei, neben unserer, durch die vorstehend mitgetheilten Thatsachen als correct und fruchtbar erwiesenen theoretischen Ableitung auch eine andere, ihm als brauchbar erscheinende mitzutheilen, und wir würden gegen eine derartige Belehrung niemals den geringsten Einwand erheben. Nachdem aber Hr. Meyerhoffer versucht hat, seine Theorie des Vorganges dadurch annehmbar zu machen, dass er die unsrige trotz des gegebenen Beweises ihrer Anwendbarkeit für unbrauchbar und die von uns mitgetheilten experimentellen Daten für »unbewusst« gefunden erklärt, halten wir es doch für unsere Pflicht, die »Theorie« des Hrn. Meyerhoffer etwas genauer auf ihren Werth zu untersuchen.

Betrachtet man die Ausführungen des Hrn. Meyerhoffer sorgfältig, so erkennt man, dass die von ihm gegebene Erklärung gar keine Erklärung der von uns gefundenen Thatsachen ist, sondern nur eine Umschreibung derselben. Hr. Meyerhoffer theilt uns mit, dass von zwei bei einer Wechselzersetzung in Betracht kommenden Salzpaaren das Eine das stabilere sein müsse. Das ist selbstverständlich; es gehört aber die Angabe einer Regel oder eines Gesetzes dazu, nach welchem man a priori ableiten kann, welches Salzpaar das stabilere sein muss. Die Angabe dieses Gesetzes bleibt uns Hr. Meyerhoffer schuldig, ja er erweckt bei dem Leser sogar Zweifel daran, ob die Regel von der Bildung der stabilen und labilen Salzpaare anwendbar sei, indem er auseinandersetzt, dass sich manchmal statt Salzpaaren auch Gruppen von 3 Salzen bilden, wobei das vierte Salz in der über dem Bodenkörper stehenden Lösung sich wiederfindet. Das kann logischer Weise nicht anders verstanden werden, als dass, trotz der gegentheiligen Behauptung das Hrn. Meyerhoffer, sich zunächst die vier überhaupt möglichen Salze bilden, wie wir es bisher immer gewusst haben.

Hr. Meyerhoffer klagt ferner darüber, dass die zwischen festen Salzen sich abspielenden Umsetzungen zu wenig studirt würden, dass es aber gerade darauf ankäme, nicht auf das, was in der Lösung vorginge. Hr. Meyerhoffer vergisst, dass seine Arbeit dazu bestimmt ist, die von uns beobachtete Umsetzung zu »erklären«. Wir aber haben mit Lösungen gearbeitet, aus denen die festen Salze theils in Folge ihrer Unlöslichkeit unter den obwaltenden Verhältnissen, theils beim Erkalten ausfielen. Ein »Bodenkörper« kommt daher für unsre

Beobachtungen garnicht in Betracht, und alles, was Hr. Meyerhoffer über die »Bodenkörper« sagt, ist für die Erklärung unserer Beobachtungen völlig belanglos.

In seinem Bestreben, die — für andere Zwecke gewiss recht nützliche — Untersuchung der Bodenkörper in nur theilweise gelösten Salzgemischen zu fördern, vergisst Hr. Meyerhoffer ganz und gar, dass das, was für die schrittweise Ausscheidung der von uns untersuchten Salze aus ihren Lösungen einzig und allein den Ausschlag giebt, schliesslich doch nur ihre Löslichkeit in Wasser und in den Lösungen der anderen in Betracht kommenden Salze sein kann. Lässt man dies gelten — und wer wollte es bestreiten? —, so muss man auch das Aussalzungsgesetz mit in Betracht ziehen. Dieses aber ist, man mag es nun unter Benutzung der Ausdrucksweise der elektrolytischen Dissociationstheorie oder in der Sprache der älteren Chemiker formuliren, eine uralte Erfahrungsregel, welche sich in zahllosen Fällen bewährt und noch in der jüngsten Zeit der chemischen Technik zu den glänzendsten Erfolgen (wir erinnern an die Entsalzung der elektrolytischen Alkalilaugen und an das von Vis erfundene Vacuumsiedesalzverfahren) verholfen hat.

Im Gegensatz zu dieser bewährten Regel, welche wir für das von uns für einen bestimmten Zweck auszuarbeitende Verfahren mit Erfolg als Richtschnur benutzten, hat die von Hrn. Meyerhoffer empfohlene theoretische Betrachtungsweise der fraglichen Vorgänge den Nachtheil (wenigstens in der Form, welche Hr. Meyerhoffer ihr in seiner Abhandlung giebt), dass für sie die experimentellen Thatsachen erst »unbewusst« festgestellt sein müssen, ehe sie theoretisch »erklärt« werden können. Allen denen, welche sich für den Gegenstand interessiren, möchten wir empfehlen, die Abhandlung des Hrn. Meyerhoffer einmal so zu lesen, dass man überall an Stelle des von ihm genannten stabilen oder labilen Salzpaares genau das Entgegengesetzte einfügt. Die Ableitung wird dadurch nicht das Geringste von ihrer Folgerichtigkeit einbüssen, und man wird die Freude haben, wenigstens auf dem Papier, ganz nach Belieben jedes gewünschte Salz durch doppelte Umsetzung herstellen zu können.

Techn.-chem. Labor. d. Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.

64. Franz Sachs und Al. Ludwig: Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf alkylirte Phtalimide.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

Durch die Publicationen der HHrn. Béis[1]) und Bouveault[2]) werden wir veranlasst, die bisherigen Resultate einer Untersuchung mitzutheilen, die wir im Sommersemester 1903 begonnen haben. Unsere ursprüngliche Absicht war, das Halogen in alkylirten Phtalimiden, z. B. dem durch den Einen von uns aufgefundenen Brommethylphtalimid, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>N.CH_2Br$[3]) mit Magnesium zur Reaction zu bringen und dann nach Einwirkung auf Ketone mit Hülfe der Gabriel'schen Methode z. B. zu Aminoalkoholen zu gelangen. Es war uns indessen bisher nicht möglich, weder das Brommethylphtalimid noch die ω-Monobromderivate des Aethyl- und Propyl-Phtalimides zur Reaction mit Magnesium zu bringen. Dagegen waren Versuche erfolgreich, welche die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf alkylirte Phtalimide zum Ziele hatten. Die Resultate, welche wir hierbei erhielten, stimmen mit denen überein, welche die beiden eingangs genannten französischen Forscher angeben. Béis theilt nämlich mit, dass er durch Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Säureamide Condensationsproducte erhält, die bei der Zersetzung durch Säuren Ketone liefern und erklärt den Reactionsverlauf folgendermaassen:

$$R.CO.NH_2 + 2Mg<^{R'}_{X} = R.C\begin{matrix}OMgX\\NH.MgX\\R'\end{matrix} + R'H$$

$$R.C\begin{matrix}OMgX\\NH.MgX\\R'\end{matrix} + 2H_2O = R.C\begin{matrix}OH\\NH_2\\R'\end{matrix} + MgX_2 + Mg(OH)_2$$

$$R.C(OH)(NH_2)R' = R.CO.R' + NH_3.$$

Bouveault hat dialkylirte Formamide mit magnesiumorganischen Körpern zur Reaction gebracht und dabei als Endproducte Aldehyde (R = H) erhalten.

In unserem Falle waren von vornherein drei Möglichkeiten gegeben:

---

[1]) Compt. rend. 137, 575. [2]) Compt. rend. 137, 987.

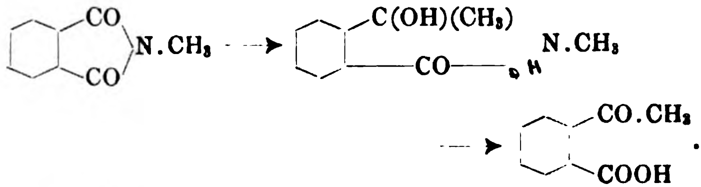
[3]) Diese Berichte 31, 1229 [1898].

1. 1 Mol.-Gew. Phtalimid reagirt mit 2 Mol.-Gew. der Magnesiumverbindung, indem die beiden Carbonylgruppen in der üblichen Weise in tertiäre Carbinolgruppen übergeführt werden. In diesem Falle muss durch Erhitzen mit Säuren z. B. *o*-Diacetobenzol entstehen:

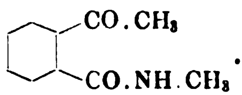
$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_3 \quad \succ \quad C_6H_4<\begin{matrix}C(OH)(CH_3)\\C(OH)(CH_3)\end{matrix}>N.CH_3$$

$$\succ \quad C_6H_4<\begin{matrix}CO.CH_3\\CO.CH_3\end{matrix} + NH_2.CH_3.$$

2. 1 Mol.-Gew. Alkylphtalimid reagirt nur mit 1 Mol.-Gew. Magnesiumverbindung, aber in der gleichen Weise. In diesem Falle muss als Endproduct beim Erhitzen mit Säure eine Acylbenzoësäure gebildet werden:



3. 1 Mol.-Gew. Alkylphtalimid reagirt mit 1 Mol.-Gew. Magnesiumverbindung unter Ringsprengung. Hierbei entsteht unter der Voraussetzung, dass sich Kohlenstoff an Kohlenstoff anlagert, zunächst ein alkylirtes Acylbenzamid, das bei weiterer Behandlung mit Säuren natürlich auch wie in Fall 2 Acylbenzoësäure liefern müsste.



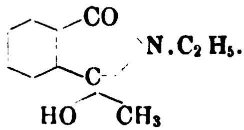
Der Versuch hat ergeben, dass in fast allen Fällen die Reaction nach dem Schema 2 verläuft, trotzdem stets ein bedeutender Ueberschuss der metallorganischen Verbindung benutzt wurde. Man erhält z. B. aus Aethylphtalimid und Aethylmagnesiumbromid eine Substanz, die sich von dem Ausgangsproduct durch den Mehrgehalt von C_2H_6 unterscheidet. Sie ist gut krystallisirt und bildet ein aus Wasser umkrystallisirbares salzsaures Salz. Dadurch scheint uns das Vorliegen eines Säureamides ausgeschlossen, da hier die Stickstoffgruppe nicht zur Salzbildung befähigt ist, während Phtalimidine, als deren Oxyderivate die erhaltenen Verbindungen aufzufassen sind, Salze bilden können[1]). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird der Stickstoffrest abgespalten, und man erhält *o*-Acylbenzoësäuren, die ja meist bekannt sind. Einige der von uns erhaltenen Additionsverbindungen

[1]) Beilstein, Bd. II, S. 1557.

sind übrigens recht unbeständig, da sie Hydroxyl und Aminstickstoff an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden enthalten; sie lassen sich nicht umkrystallisiren und zerfliessen bei längerem Liegen, auch im Exsiccator, zu einem Oel.

Experimenteller Theil.

Aethylphtalimid und Methylmagnesiumbromid, 3-Methyl-2-Aethyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1)[1]),



4.7 g Magnesium werden in 100 g absolutem Aether und 20 g Methylbromid unter Eiskühlung gelöst, dann werden 10 g Aethylphtalimid, in 100 g Aether gelöst, allmählich durch einen Tropftrichter hinzugegeben. Es bildet sich ein weisser Niederschlag, den man ½ Tag stehen lässt. Man filtrirt alsdann ab und zersetzt mit Eiswasser und verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich in guter Ausbeute eine schwach bläulich gefärbte Verbindung aus, die sich nur schwierig umkrystallisiren lässt, da sie meist in ölförmige, nicht wieder erstarrende Producte übergeht. Am besten eignet sich Wasser von nicht über 70°. Die Verbindung krystallisirt daraus in kleinen Blättchen, die bei 93—94° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich und scheiden sich nur schwer wieder ab. Schwer löslich sind sie in Aether, unlöslich in Alkalien. Zur Analyse trocknet man die Substanz kurze Zeit im Exsiccator im Vacuum über Schwefelsäure, nach längerem Stehen tritt Zersetzung ein.

0.1421 g Sbst.: 0.3587 g CO_2, 0.0888 g H_2O. — 0.1450 g Sbst.: 9.2 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. C 69.1, H 6.8, N 7.3.
Gef. » 68.84, » 6.94, » 7.15.

Neben dieser Verbindung entsteht in geringer Menge eine violette Substanz, die nicht untersucht wurde.

[1]) Die Nomenclatur:

$C_6H_4<{CH_2 \atop CH}>N$ Isoindol

$C_6H_4<{CH_2 \atop CH_2}>NH$ Isoindolin

$C_6H_4<{\overset{1}{CO} \atop \underset{3}{CH_2}}{}^{2}>NH$ Isoindolinon (Gabriel's Phtalimidin)

ist der in der Indolreihe üblichen nachgebildet; vergl. z. B. K. Brunner, Chem. Centralblatt 1897 I, 1123.

Aethylphtalimid und Aethylmagnesiumbromid, 2.3-Di-äthyl-3-Oxy-Isoindolinon-(1),

$$\begin{array}{l} CO - N.C_2H_5 \\ C_6H_4 - C<^{OH}_{C_2H_5} \end{array} .$$

Diese Verbindung, die in gleicher Weise dargestellt wurde, ist im Gegensatz zur vorigen sehr beständig, sie ist auch nach Monaten noch unverändert. Sie entsteht in sehr guter Ausbeute, lässt sich aus Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 129—130°. Leicht löslich in Alkohol und den meisten übrigen Lösungsmitteln. Krystallform: rhombische Würfel.

0.1901 g Sbst.: 0.4890 g CO_2, 0.1254 g H_2O.

$C_{12}H_{15}O_2N$. Ber. C 70.2, H 7.3, N 6.8.
Gef. » 70.1, » 7.3, » 7.0.

Aethylphtalimid und Phenylmagnesiumbromid, 2-Aethyl-3-Phenyl-3-Oxy Isoindolinon-(1)

$$\begin{array}{l} CO \quad N.C_2H_5 \\ C_6H_4 - C<^{OH}_{C_6H_5} \end{array} .$$

Prismatische Nadeln aus etwas verdünntem Aceton oder Alkohol. Meist leicht löslich. Schmp. 166—167°.

0.2073 g Sbst.: 0.5753 g CO_2, 0.1094 g H_2O.

$C_{16}H_{15}O_2N$. Ber. C 75.9, H 5.9.
Gef. » 75.69, » 5.86.

Beim Erhitzen mit Salzsäure, auch im Rohr bis auf 120°, erhält man ein salzsaures Salz, das recht beständig ist und aus Wasser, in welchem es im Gegensatz zur Base gut löslich ist, umkrystallisirt werden kann. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 189° und bildet hexagonale Prismen.

0.1829 g Sbst.: 0.4407 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.1789 g Sbst.: 0.4344 g CO_2, 0.0866 g H_2O. — 0.1801 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 757 mm). — 0.2013 g Sbst.: 0.0992 g AgCl.

$C_{16}H_{15}O_2N$, HCl. Ber. C 66.32, H 5.53, N 4.84, Cl 12.24.
Gef. » 65.71, 66.22, » 5.46, 5.88, » 4.58, » 12.19.

Geht man mit dem Erhitzen mit Salzsäure höher, auf 160—170°, so findet Spaltung statt. Beim Erkalten scheidet sich ein bald erstarrendes Oel ab. Nach dem Zerkleinern kocht man die Substanz mit Salzsäure aus, um noch unverändertes Ausgangsmaterial zu entfernen, filtrirt ab und löst in Ammoniak. Beim Concentriren der ammoniakalischen Lösung scheidet sich ein Ammoniumsalz ab, aus dem man durch Fällen mit Salzsäure eine feste, weisse Säure erhalten kann. Diese schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 95°,

verliert bei 110° ein Molekül Krystallwasser und zeigt dann den Schmp. 127°. Aus diesen Eigenschaften und der Analyse geht hervor, dass man es mit der *o*-Benzoylbenzoësäure zu thun hat.

0.2188 g Sbst.: 0.5953 g CO_2, 0.0851 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 74.3, H 4.4.
Gef. » 74.2, » 4.3.

Ausser diesen Verbindungen wurden noch einige andere ähnliche untersucht; in einigen Fällen scheint auch eine Reaction nach dem Schema 1 der Einleitung stattgefunden zu haben, doch bedürfen diese Versuche noch der Nachprüfung.

Im Anschluss an die Untersuchung des Phtalimides haben wir auch das Verhalten der alkylirten Derivate des Saccharins zu untersuchen begonnen, da ja dieser Körper mit dem Phtalimid grosse Verwandtschaft hat. Nach unseren bisherigen Versuchen scheint die Reaction hier merkwürdiger Weise anders zu verlaufen, nämlich so, dass 1 Mol.-Gew. Saccharin sich mit 2 Mol. der metallorganischen Verbindung combinirt. Vermuthlich entstehen hierbei Monoalkylsulfonamide von tertiären Alkoholen,

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(R_1)_2.OH\\SO_2.NH.R\end{matrix},$$

doch konnte diese Vermuthung auf ihre Richtigkeit noch nicht geprüft werden, da die erhaltenen Producte gegen Säuren sehr beständig zu sein scheinen.

Verbindung aus Aethylsaccharin und Aethylmagnesiumbromid.

Aethylsaccharin wurde nach bekannter Vorschrift aus Saccharinnatrium und Aethyljodid durch Erhitzen auf 230° gewonnen; es schmilzt bei 93—94° und ist in Aether sehr leicht löslich. Durch Eintropfen seiner ätherischen Lösung in eine Lösung von Aethylmagnesiumbromid wurde ein weisser Niederschlag erhalten. Der Aether wird durch Verdampfen grösstentheils entfernt und der Rückstand dann mit eiskalter, verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Nachdem auf dem Wasserbade der Aether vollständig entfernt ist, scheidet sich ein krystallisirter Körper ab, der in Wasser unlöslich ist. Aus Aether erhält man sehr schön ausgebildete Rhomboëder mit scharfen Kanten. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmp. 99—100°.

0.1735 g Sbst.: 0.3655 g CO_2, 0.1211 g H_2O.

$C_{13}H_{21}O_3NS\left[C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)_2.OH\\SO_2.NH.C_2H_5\end{matrix}?\right]$. Ber: C 57.56, H 7.75.
Gef. » 57.45, » 7.75.

Aethylsaccharin und Phenylmagnesiumbromid.

Der beim Zusammengeben der Componenten erhaltene Niederschlag wird in üblicher Weise zersetzt. Die durch Säuren abgeschiedene Verbindung ist weiss, in Wasser unlöslich, aus Alkohol gut umkrystallisirbar. Schmp. 184—185°. Ausbeute quantitativ. Die Substanz löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiver, rothgelber Farbe, wie es ein Triphenylcarbinol der angenommenen Constitution thun müsste.

0.1766 g Sbst.: 0.4429 g CO_2, 0.0912 g H_2O. — 0.1855 g Sbst.: 6.6 ccm N (18°, 766 mm).

$C_{21}H_{21}O_3NS\left[C_6H_4<{C(C_6H_5)_2.OH \atop SO_2.NH.C_2H_5}?\right]$. Ber. C 68.66, H 5.72, N 3.81.
Gef. » 68.40, » 5.73, » 4.14.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

65. M. Scholtz und L. Huber: Das Verhalten des p-Aminoacetophenons gegen Aldehyde.

[Aus dem chem. Institut der Universität Greifswald, pharmaceut. Abtheilung.]

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

Wir untersuchten die Einwirkung des *p*-Aminoacetophenons auf Aldehyde und schreiten zur Veröffentlichung der Resultate, da wir an der gemeinsamen Fortsetzung der Arbeit verhindert sind. Das *p*-Aminoacetophenon besitzt zwei, Aldehyden gegenüber reactionsfähige Gruppen, die Aminogruppe und die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe. Während primäre aromatische Amine in alkoholischer Lösung ohne Condensationsmittel mit Aldehyden zu reagiren pflegen, erfolgt die Reaction zwischen Aldehyden und der Methylgruppe des Acetophenons bei Gegenwart von Alkalien[1]). Es zeigte sich nun, dass die meisten aromatischen Aldehyde mit *p*-Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung nach Zufügung von alkoholischer Kalilösung nach folgendem Schema reagiren:

$$2\,C_6H_5.CHO + H_2N.C_6H_4.CO.CH_3 \\ = C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5 + 2\,H_2O.$$

Dieser Verlauf der Reaction wurde beobachtet beim Benzaldehyd, Toluylaldehyd, Cuminol, Zimmtaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal, *m*- und

[1]) Claisen, diese Berichte 20, 657 [1887]. Kostanecki u. Rossbach, diese Berichte 29, 1492 [1896]. M. Scholtz, diese Berichte 28, 1730 [1895] und 32, 1938 [1899].

p-Nitrobenzaldehyd. Hingegen erwies sich beim Salicylaldehyd, *p*-Oxybenzaldehyd und Vanillin die Gegenwart von Kali wirkungslos, indem hier dieselben Verbindungen entstanden wie ohne Kali, und zwar Condensationsproducte aus je einem Molekül Aldehyd und Aminoacetophenon, z. B.: $HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH_3$. Diese drei Aldehyde enthalten je eine Phenolhydroxylgruppe, und darin mag die Uebereinstimmung ihres Verhaltens begründet sein. Dass die Oxybenzaldehyde auch mit Acetophenon schwieriger reagiren als Benzaldehyd, haben Bablich und Kostanecki[1]) festgestellt. Ob auch bei der von uns untersuchten Verbindung die Methylgruppe durch Anwendung stärker alkalischer Lösungen und höherer Temperatur zur Condensation veranlasst werden kann, haben wir nicht erprobt. Die Condensation zwischen der Aminogruppe und der Aldehydgruppe kann durch Behandlung mit Säuren leicht wieder rückgängig gemacht werden, sodass dadurch Verbindungen entstehen, die den in neutraler Lösung gebildeten Condensationsproducten isomer sind:

$$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5 + H_2O$$
$$= C_6H_5.CHO + H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5.$$

So gewannen wir aus Piperonal und Aminoacetophenon drei Condensationsproducte:

$$CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2,$$
$$CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CO.CH_3$$
$$\text{und } H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2.$$

Aus Furfurol erhielten wir nur die Verbindung: $H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_4H_3O$, die, da sie ölig ist, in Form ihres schwefelsauren Salzes analysirt wurde, doch entsteht vermuthlich auch hier zuerst das Condensationsproduct aus zwei Molekülen Aldehyd, das durch Behandlung mit Schwefelsäure eine Spaltung erfährt. Ganz anders verhält sich Formaldehyd, der die gut krystallisirende Verbindung $CH_2<\begin{matrix}NH.C_6H_4.CO.CH_3\\NH.C_6H_4.CO.CH_3\end{matrix}$ liefert, während andere aliphatische Aldehyde ölige Producte geben, die wir nicht weiter untersuchten. Die meisten Condensationsproducte des *p*-Aminoacetophenons geben mit concentrirter Schwefelsäure intensive Färbungen.

Benzaldehyd und *p*-Aminoacetophenon.

7 g Aminoacetophenon (1 Mol.) wurden in 25 g Alkohol gelöst, 11 g Benzaldehyd (2 Mol.) zugefügt und mit 5 g zehnprocentiger alkoholischer Kalilösung versetzt. Nach kurzer Zeit tritt mässige Erwär-

[1]) Diese Berichte 29, 233 [1896].

mung und Rothfärbung ein, und es scheidet sich allmählich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es zeigte sich hierbei, ebenso wie bei den anderen Aldehyden, dass das Mengenverhältniss der Reagentien ohne Einfluss auf das Reactionsproduct ist. Auch wenn nur 1 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Aminoacetophenon angewandt wird, bildet sich bei Gegenwart von Kali doch stets das Condensationsproduct aus 2 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. des Aminoketons. Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich, ebenso wie in den anderen, üblichen, organischen Lösungsmitteln; leicht löst sie sich hingegen in heissem Pyridin, aus dem sie sich sehr gut umkrystallisiren lässt. Sie bildet dann gelbe Nadeln, die durch concentrirte Schwefelsäure feurig roth gefärbt werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 143—144°. Auch aus Eisessig lässt sich das Präparat umkrystallisiren und bildet dann nicht mehr gelbe, sondern rothe Nadeln, die aber denselben Schmelzpunkt und dieselbe Zusammensetzung besitzen. Auch eine Mischung der gelben und rothen Modification bringt keine Aenderung des Schmelzpunktes hervor. Wie die Analyse zeigt, sind 2 Mol. Benzaldehyd mit 1 Mol. Aminoacetophenon unter Austritt von 2 Mol. Wasser in Reaction getreten; die Verbindung besitzt daher die Formel:

$$C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5.$$

Gelbe, aus Pyridin umkrystallisirte Verbindung:

$C_{22}H_{17}ON$. Ber. C 84.8, H 5.4, N 4.5.
Gef. » 84.5, » 5.5, » 4.7.

Rothe, aus Eisessig umkrystallisirte Modification: Gef. N 4.6.

In sehr viel heisser, verdünnter Salzsäure ist die Verbindung löslich. Beim Erkalten fallen farblose Nadeln aus, die, mit Wasser gewaschen, gelb und amorph werden. Es liegt hier das salzsaure Salz des ω-Benzal-*p*-aminoacetophenons $H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_5$ vor, das durch Wasser augenscheinlich zerlegt wird. Vermeidet man das Waschen, so kann man die Substanz durch Trocknen im Exsiccator analysenrein erhalten. Auch beim Erhitzen auf 100° tritt schon Zeretzung sein, das Salz hat daher keinen bestimmten Schmelzpunkt.

$C_{15}H_{14}ONCl$. Ber. C 69.3, H 5.4.
Gef. » 69.2, » 5.8.

Die Verbindung $C_6H_5.CH:N.C_6H_4.CO.CH_3$ wird erhalten, wenn molekulare Mengen Benzaldehyd und Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung bei Abwesenheit von Kali bei Zimmertemperatur auf einander einwirken. Nach 24 Stunden haben sich grosse, farblose Nadeln ausgeschieden, die in Alkohol leicht löslich sind und den Schmp. 96° zeigen. Im feuchten Zustande färbt sich die Verbindung an der Luft roth.

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. C 80.7, H 5.8.
Gef. » 80.4, » 6.1.

p-Toluylaldehyd und *p*-Aminoacetophenon.

Lässt man *p*-Toluylaldehyd auf *p*-Aminoacetophenon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kali auf einander einwirken, so beginnt schon nach wenigen Minuten die Krystallausscheidung. Das Reactionsproduct ist in Alkohol sehr schwer löslich. Aus Pyridin erhält man es in gelben Nadeln, die bei 188° schmelzen. Es ist die Verbindung $CH_3.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.CH_3$.

$C_{24}H_{21}ON$. Ber. C 84.9, H 6.2, N 4.1.
Gef. » 85.0, » 6.3, » 4.3.

Gegen heisse Salzsäure verhält sich die Verbindung ebenso wie die entsprechende Verbindung aus Benzaldehyd. Man erhält das Chlorhydrat von $H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.CH_3$.

$C_{16}H_{16}ONCl$. Ber. C 70.2, H 5.9.
Gef. » 70.6, » 6.3.

Piperonal und *p*-Amidoacetophenon

reagiren bei Gegenwart von alkoholischem Kali unter Bildung der Verbindung $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$. Schmp. 189°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, am besten lässt es sich ebenfalls aus Pyridin umkrystallisiren. Gelbe Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure färbt tief violet.

$C_{24}H_{17}O_5N$. Ber. C 72.1, H 4.2, N 3.5.
Gef. » 71.9, » 4.6, » 3.8.

Löst man die Verbindung in starker Essigsäure, so wird 1 Mol. Aldehyd abgespalten, und es krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_3:O_2CH_2$ in rothen Nadeln vom Schmp. 198—200° aus. Concentrirte Schwefelsäure liefert damit eine orangerothe Färbung.

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. C 71.9, H 4.8, N 5.2.
Gef. » 71.7, » 5.0, » 5.2.

Die isomere Verbindung $CH_2O_2:C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CO.CH_3$ scheidet sich in schwach gelb gefärbten Tafeln aus, wenn Piperonal und Aminoacetophenon ohne Condensationsmittel in alkoholischer Lösung auf einander einwirken. Aus Alkohol, in welchem die Verbindung leicht löslich ist, erhält man sie in beinahe farblosen Blättchen vom Schmp. 147°.

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. N 5.2. Gef. N 5.5.

Zimmtaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

geben unter denselben Bedingungen, wie beim Benzaldehyd beschrieben, schon nach wenigen Minuten eine Krystallausscheidung. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit in einen dicken Krystallbrei verwandelt.

In Alkohol schwer löslich. Aus heissem Pyridin fällt die Verbindung in gelben Nadeln vom Schmp. 191° aus. Concentrirte Schwefelsäure färbt violetroth. Die Verbindung besitzt die Formel:

$$C_6H_5.CH:CH.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.CH:CH.C_6H_5.$$

$C_{26}H_{21}ON$. Ber. C 85.9, H 5.7, N 3.8.
Gef. » 85.5, » 6.0, » 4.2.

Cuminol und *p*-Aminoacetophenon

reagiren unter denselben Bedingungen unter Selbsterwärmung auf 40—50°, wobei die Mischung dunkelrothe Farbe annimmt. Das Condensationsproduct,

$$C_3H_7.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.C_3H_7,$$

aus Alkohol umkrystallisirt, bildet gelbe Nadeln, die bei 128° schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure färbt blutroth.

$C_{28}H_{29}ON$. Ber. C 85.0, H 7.4.
Gef. » 84.7, » 7.8.

Anisaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

bilden unter dem Einfluss alkoholischer Kalilauge die Verbindung

$$CH_3O.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.OCH_3,$$

die, in Alkohol schwer löslich, hieraus in gelben Blättchen vom Schmp. 191° erhalten wird, welche durch Schwefelsäure purpurroth gefärbt werden.

$C_{24}H_{21}O_3N$. Ber. C 77.6, H 5.6.
Gef. » 77.5, » 5.7.

m-Nitrobenzaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

reagiren sehr schnell bei Gegenwart alkoholischen Kalis. Es findet mässige Erwärmung und schon nach wenigen Minuten Krystallausscheidung statt. Die entstandene Verbindung

$$O_2N.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.NO_2$$

ist in Alkohol unlöslich, leicht löslich in heissem Pyridin, aus dem sie in sehr feinen, verfilzten, gelben Nadeln vom Schmp. 195° ausfällt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv gelber Farbe.

$C_{22}H_{15}O_5N_3$. Ber. C 65.8, H 3.7.
Gef. » 65.9, » 4.1.

p-Nitrobenzaldehyd und *p*-Aminoacetphenon

geben in alkalisch-alkoholischer Lösung zunächst eine harzartige, dann krystallinisch werdende, rothbraune Fällung, die sich nur in

heissem Pyridin löst. Hieraus scheidet sie sie als ziegelrothes Pulver, das aus mikroskopischen, warzenförmig zusammenstehenden Nädelchen besteht, ab. Schmp. 191—193°.

$C_{22}H_{15}O_5N_3$. Ber. C 65.8, H 3.7.
Gef. » 66.0, » 4.1.

Salicylaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

geben, in Alkohol gelöst und mit alkoholischem Kali versetzt, allmählich eine Ausscheidung glänzender, orangegelber Nadeln, die sich in heissem Alkohol sehr leicht lösen, bei 116° schmelzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe lösen.

Es zeigte sich indessen, dass die Reaction hier anders verläuft wie in den bisher beschriebenen Fällen, indem nur ein Molekül Salicylaldehyd mit einem Molekül Aminoacetophenon in Reaction getreten ist.

$C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. C 75.3, H 5.4, N 5.8.
Gef. » 75.0, » 5.5, » 6.1.

Hiernach könnten die beiden Verbindungen

$HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH_3$ und $H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.OH$

entstanden sein. Dass die erstere vorliegt, ergiebt sich daraus, dass sich aus einer Lösung von Aminoacetophenon und Salicylaldehyd in Alkohol auch ohne Zufügung von Kali allmählich dieselbe Verbindung ausscheidet. Ein Versuch, durch einen Ueberschuss von Aldehyd und Erwärmen der alkalischen Lösung zu der Verbindung

$$HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_6H_4.OH$$

zu gelangen, führte nur zur schnelleren Bildung des einfachen Condensationsproductes. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird es unter Ausscheidung von Salicylaldehyd zerlegt.

p-Oxybenzaldehyd und *p*-Aminoacetophenon

reagiren ebenfalls, auch bei Gegenwart alkoholischen Kalis, nur unter Bildung des einfachen Condensationsproductes. Nach 24 Stunden hat sich in der alkoholischen Lösung nur eine geringe Ausscheidung gebildet, die durch Zusatz von Wasser bedeutend vermehrt wird. Die Verbindung fällt aus heissem Alkohol in feinen, gelben, glänzenden, sternförmig zusammenstehenden Nadeln vom Schmp. 209° aus. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ebenfalls mit orangegelber Farbe.

$C_{15}H_{13}O_2N$. Ber. C 75.3, H 5.4, N 5.8.
Gef. » 75.0, » 5.5, » 6.0.

Vanillin und *p*-Aminoacetophenon

geben ebenfalls sowohl bei Gegenwart wie bei Abwesenheit alkoholischen Kalis ein und dasselbe, und zwar das einfache Condensationsproduct:

$$\begin{matrix} HO \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>C_6H_3.CH:N.C_6H_4.CO.CH_3.$$

Eigenthümlich ist das verschiedene Aussehen der nach den beiden Verfahren hergestellten Verbindungen. Wirken Vanillin und Aminoacetophenon in neutraler, alkoholischer Lösung auf einander ein, so erhält man rein gelbe Nadeln, während bei Gegenwart von Kali feurig rothe Nadeln gebildet werden. Beide Präparate behalten ihre Farbe beim Umkrystallisiren aus Alkohol bei, beide schmelzen bei 167° und ändern den Schmelzpunkt nicht, wenn sie gemischt werden. Durch Alkalien wird das gelbe Präparat sofort geröthet. In Schwefelsäure lösen sich beide mit blutrother Farbe.

Rothe Verbindung: $C_{16}H_{15}O_3N$.	Ber. C 71.3,	H 5.5,	N 5.2.
	Gef. » 70.9,	» 5.8,	» 5.4.
Gelbe Verbindung:			» 5.1.

Furfurol und *p*-Aminoacetophenon

wirken in alkalisch-alkoholischer Lösung unter Bildung eines Oels auf einander ein. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure verrieben, wodurch es sich sofort in einen Krystallbrei verwandelte. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man gelbe Tafeln, die sich oberhalb 240° schwärzen und allmählich zersetzen. Wie die Analyse zeigt, liegt das neutrale schwefelsaure Salz des einfachen Condensationsproductes vor:

$$(H_2N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_4H_3O)_2H_2SO_4.$$

$C_{26}H_{22}O_4N_2.H_2SO_4$.	Ber. C 59.5,	H 4.6.
	Gef. » 59.8,	» 4.9.

Versetzt man die wässrige Lösung mit Natronlauge, so fällt wiederum ein Oel aus. Nach Analogie mit den bisher beschriebenen Reactionen, bei denen ausnahmslos die Aminogruppe in Reaction trat, ist anzunehmen, dass auch hier zunächst die Verbindung

$$C_4H_3O.CH:N.C_6H_4.CO.CH:CH.C_4H_3O$$

entsteht, aber durch die Wirkung der verdünnten Säure gespalten wird.

Formaldehyd und *p*-Aminoacetophenon.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Aminoketons mit 40-procentiger Formaldehydlösung, so beginnt nach wenigen Minuten eine Ausscheidung des unveränderten Aminoketons, sodass schliesslich die ganze Flüssigkeit mit einem Krystallbrei erfüllt ist. Allmählich

geht die Ausscheidung wieder in Lösung, und nach einiger Zeit beginnt von neuem die Bildung eines weissen, krystallinischen Niederschlages. Dieser lässt sich aus Alkohol gut umkrystallisiren: man erhält dann farblose Nadeln, die bei 188° schmelzen.

Die Verbindung ist aus einem Molekül Formaldehyd und zwei Molekülen des Aminoketons unter Wasseraustritt entstanden:

$$CH_2(NH.C_6H_4.CO.CH_3)_2.$$

$C_{17}H_{18}O_2N_2$.	Ber.	C 72.3,	H 6.3,	N 9.9.
	Gef.	» 71.9,	» 6.4,	» 10.0.

66. F. Mylius und A. Meusser: Ueber die Bestimmung der Borsäure als Phosphat.

(Mittheilung aus der Phys.-Techn. Reichsanstalt.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Mylius.)

Die directe analytische Bestimmung der Borsäure gilt noch immer als schwierig; in der Technik wird sie nach Möglichkeit vermieden.

Seit man weiss, wie leicht sich die Borsäure mit Methylalkohol zu dem bei 65° siedenden Methylborat verbindet, bedient man sich gern dieses Mittels zur Verflüchtigung der Borsäure aus ihren Mischungen. Verwendet man dann einen gewogenen Ueberschuss von Kalk, Magnesia oder einer anderen glühbeständigen Base zur Verseifung des Methylesters und glüht die Masse, so ist die dabei beobachtete Gewichtsvermehrung durch den Gehalt an Borsäure veranlasst.

Diese Absorptionsmethode gilt mit Recht als die genaueste Art der directen Borsäurebestimmung[1]).

Da das zur Wägung bestimmte Product aber keine einheitliche Verbindung, sondern eine mechanische Mischung von Borat und Calcium-, Magnesium-Oxyd oder dergleichen darstellt, können Zweifel darüber entstehen, ob die Gewichtsvermehrung ausschliesslich durch Borsäure und nicht auch durch andere Stoffe bedingt war.

Dieser Gesichtspunkt macht es erklärlich, dass nach wie vor das Streben besteht, die Borsäure behufs der Analyse in wohldefinirte einheitliche Verbindungen überzuführen, welche einer bequemen Prüfung zugänglich sind.

Die Metallsalze der Borsäure haben sich wegen ihrer Löslichkeit für diesen Zweck im ganzen schlecht bewährt, und nur das Borfluor-

[1]) Weitere bekannte Methoden der directen Borsäurebestimmung sollen an anderer Stelle besprochen werden.

kalium ist seit Berzelius mit einigem Erfolge in dem erwähnten Sinne benutzt worden; aber auch bei Anwendung dieser Salzform ist die genauere Bestimmung der Borsäure mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, über deren Beseitigung Thaddeeff[1]) nähere Angaben gemacht hat.

In der Borsäure ist der Säurecharakter sehr schwach ausgeprägt; sie ist befähigt, nicht nur mit Basen, sondern auch mit Säuren in Reaction zu treten, und daher liegt es nahe, auch einmal die analytische Ueberführung in ein Säurederivat zu versuchen.

Bei der Auswahl unter Gebilden dieser Art stösst man sogleich auf eine Verbindung mit Phosphorsäure von der Zusammensetzung BPO_4, eine in Wasser unlösliche, weisse, glühbeständige Substanz, welche zuerst von A. Vogel[2]), dann von G. Gustavsohn[3]) und zuletzt von Georg Meyer[4]) unter dem Namen phophorsaure Borsäure oder Borphosphorsäure beschrieben worden ist.

Man darf diese Verbindung wohl als das gemeinsame Anhydrid von Borsäure und Phosphorsäure betrachten, für welches das Schema $\begin{matrix} BO \\ PO_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ und die Bezeichnung Borylphosphat geeignet erscheint.

Unsere Beobachtungen bestätigen frühere Angaben, nach denen mehrere Modificationen der Verbindung zu unterscheiden sind, welche voneinander durch die Verseifungsgeschwindigkeit wesentlich abweichen. Wir fanden, dass Borsäure einerseits und Phosphorsäure andererseits sich in wässrigen oder alkoholischen Lösungen gegenseitig nicht fällen. Lösungen in concentrirter Schwefelsäure lassen bei der Vereinigung aber einen weissen Niederschlag entstehen, welcher auf Thonplatten isolirt werden kann.

Aehnlich verhalten sich die Lösungen in Essigsäureanhydrid.

Eine kalt hergestellte Lösung von Borsäure (H_3BO_3) in Eisessig bleibt auf Zusatz von Phosphorsäure klar, wird aber bei dem Erwärmen weiss getrübt. Hat man in gleicher Weise Metaborsäure (HBO_2) in Eisessig gelöst, so erfolgt die Fällung schon bei Zimmertemperatur.

Phosphorsäure kann also vielleicht als Reagens zur Unterscheidung von Borsäure und Metaborsäure in essigsaurer Lösung dienen.

Werden äquivalente Mengen von Borsäure und Phosphorsäure innig vermischt, so erfolgt bei 80—100° unter Wasserabspaltung leicht eine Vereinigung zu pulverförmigem Borylphosphat.

---

[1]) Constantin Thaddeeff, Zeitschr. f. analyt. Chem. 36, 568 [1897].
[2]) A. Vogel, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1870, 125.
[3]) G. Gustavsohn, Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1871, 417.
[4]) G. Meyer, diese Berichte 22, 2919 [1889].

Alle diese Präparate gehören der leicht aufschliessbaren, amorphen Modification an. Sie werden schon durch kaltes Wasser mehr oder weniger schnell verseift und in Lösung gebracht, wobei die gebildete Borsäure als H_3BO_3 auskrystallisiren kann.

Temperaturerhöhung, z. B. auf 400°, führt die Präparate in eine stabilere Modification über, welche durch Wasser auch bei 100° kaum verseifbar und demgemäss darin auch nur mit kaum merklicher Geschwindigkeit löslich ist. Bei dem Kochen mit Natronlauge findet ein langsames, bei dem Schmelzen mit Natriumcarbonat ein schnelles Aufschliessen statt.

Bei dem Erhitzen auf Weissgluth nimmt das Borylphosphat eine deutlich krystallische Beschaffenheit an, und man beobachtet millimeterlange, durchsichtige Blättchen, welche unter dem Polarisationsmikroskop ein buntes Farbenspiel zeigen. Die Krystallisation der Masse wird augenscheinlich durch die dabei zu beobachtende Sublimationsfähigkeit erleichtert.

Wir sind zu der Ansicht gelangt, dass die zu Anfang beschriebenen, bei niedriger Temperatur gewonnenen Präparate durch den amorphen Zustand nicht genügend gekennzeichnet sind, und dass der Unterschied von der auf höhere Temperatur erhitzten Substanz ausserdem noch durch ihre chemische Zusammensetzung bestimmt ist.

Es hat sich ergeben, dass die aus Schwefelsäure und Essigsäure gewonnenen Niederschläge die Lösungsmittel so hartnäckig festhalten, dass man an lockere Molekularverbindungen der Letzteren mit BPO_4 denken muss, und dass das unterhalb 100° durch innige Vereinigung von H_3BO_3 und H_3PO_4 gewonnene Präparat noch ein Molekül Wasser enthält, welches bei einer Temperatursteigerung langsam entfernt wird.

Man kann eine derartige Substanz als eine noch näher zu studirende Borylphosphorsäure[1]) $H_2(BO)PO_4$ betrachten. Es liegt nahe, diese Verbindung auch in einer wässrigen Lösung zu suchen, welche Borsäure und Phosphorsäure gemeinsam enthält. Ohne hier auf diese Frage näher einzugehen, begnügen wir uns festzustellen, dass bei dem Verdampfen der Lösungen auf dem Wasserbade bei hoher Concentration zunächst Borsäure auskrystallisirt, und dass diese erst nach dem Verdampfen des Lösungsmittels mit der Phosphorsäure in Reaction tritt.

Die Borsäure wird bei höherer Temperatur durch die Phosphorsäure augenscheinlich mehr als durch andere Säuren vor der Verflüchtigung mit den Wasserdämpfen geschützt.

---

[1]) BO als einwerthiges Borylradical betrachtet.

Zum Verdampfen in offener Schale bei 70° und nachfolgenden Glühen wurde in 4 Parallelversuchen eine Lösung von 0.5 g Borsäure (H_3BO_3) in 50 ccm Methylalkohol und 50 ccm Wasser benutzt, welche für b) mit 1.5 g Salpetersäure, für c) mit 1.2 g Schwefelsäure und für d) mit 0.8 g Phosphorsäure versetzt worden war, während man a) ohne Säure erwärmte. Als Glührückstand wurden erhalten a) 73.4 pCt., b) 73.4 pCt., c) 72.6 pCt. der angewandten Borsäure (als Anhydrid), während der Rückstand von d) aus Borylphosphat (BPO_4) bestand, welches seiner Masse nach 93 pCt. der angewandten Borsäure entsprach.

Aus den soeben genannten Zahlenwerthen ist ersichtlich, dass die Borsäure auch durch Phosphorsäure nicht ganz vor dem Verdampfen bewahrt wird.

Die Ueberführung der Borsäure in Borylphosphat für den Zweck der quantitativen Analyse wäre nur ausführbar, wenn es gelänge, 1. die Borsäure im alkoholischen Destillat völlig vor Verlusten bei dem Eindampfen zu schützen und 2. das Borylphosphat in wägbarer Form zu isoliren.

Nach unseren Versuchen kann die erste Forderung dadurch erfüllt werden, dass man dem alkoholisch-wässrigen Destillate der Borsäure vor dem Eindampfen ausser der Phosphorsäure einen Ueberschuss von Ammoniak beimischt, durch welchen der Borsäureester verseift wird. Die zweite Forderung bedeutet, dass das bei dem Erhitzen des Rückstandes auftretende Borylphosphat von den überschüssigen Massen der Phosphorsäure und des Ammoniaks getrennt werden muss. Wasser ist hier ein ungeeignetes Mittel zur Trennung, denn es entzieht dem Rückstande beträchtliche Mengen von Borsäure; ebensowenig ist die Forderung durch Anwendung anderer Extractionsmittel erfüllbar.

Die Phosphorsäure ist im Gegensatz zu anderen Säuren erst in der Rothglühhitze flüchtig. Der Versuch, die dem Rückstande anhaftende Phosphorsäure durch Erhitzen desselben zu verjagen, führt bald zu einem Stillstand der Verdampfung.

Es hat sich aber ergeben, dass die Verflüchtigung der Phosphorsäure stark beschleunigt wird, wenn man ihr fortgesetzt Wasserdampf zuführt. Zugleich mit der Phosphorsäure verflüchtigt sich auch das als Phosphat anwesende Ammoniak.

Durch stundenlanges Erwärmen des oben erwähnten Abdampfrückstandes auf 400° in einem Strome von Wasserdampf gelingt es, das Borylphosphat von den Verunreinigungen zu befreien, sodass es als BPO_4 zur Wägung gebracht werden kann.

Unsere Beobachtungen weisen darauf hin, dass das Bor in jeder anorganischen und organischen Substanz durch Ueberführung in Borylphosphat bestimmbar ist.

Wie alle analytischen Methoden ist auch die hier vorgeschlagene Art der Borsäurebestimmung nicht frei von Fehlerquellen. Die eine

derselben, das Ergebniss vermindernd, beruht auf der Verflüchtigung des Borylphosphates mit den Wasserdämpfen, welche nicht völlig zu vermeiden ist; sie entspricht bei Fällungsanalysen den Verlusten, welche durch die Löslichkeit der Salze verursacht werden.

Die andere Fehlerquelle besteht darin, dass es schwierig ist, die letzten Spuren von Phosphorsäure und Ammoniak aus dem Rückstande zu verflüchtigen; bei Fällungsanalysen würde dies dem Mitfallen von Verunreinigungen entsprechen. Das Ergebniss der Analyse wird dadurch scheinbar erhöht.

Gemäss unseren vielfältigen Versuchen können diese Fehlerquellen einzeln in der Praxis einen Fehler bis zu etwa einem Procent des Werthes erreichen. Im Borax würde dies einer Gewichtsänderung von ± 0.37 pCt. an B_2O_3 gleichkommen. Beispielsweise wurden gefunden 36.37 und 36.86 pCt. statt 36.67 pCt.

Wir sind demnach weit entfernt, die hier gekennzeichnete Methode hinsichtlich ihrer Genauigkeit zu überschätzen, möchten aber die Ansicht vertreten, dass sie für den praktischen Gebrauch wohl in Frage kommen kann.

Während hier nun das Princip der neuen Methode auseinandergesetzt worden ist, bleibt es einer ausführlichen Mittheilung an anderer Stelle vorbehalten, die Methode im Einzelnen zu beschreiben; es wird dann möglich sein, ein sicher begründetes Urtheil über den Grad ihrer Brauchbarkeit zu gewinnen.

Charlottenburg, 15. Januar 1904.

67. Richard Willstätter und Walter Kahn: Ueber einige aromatische Betaïne.

(II.[1]) Mittheilung über Betaïne.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

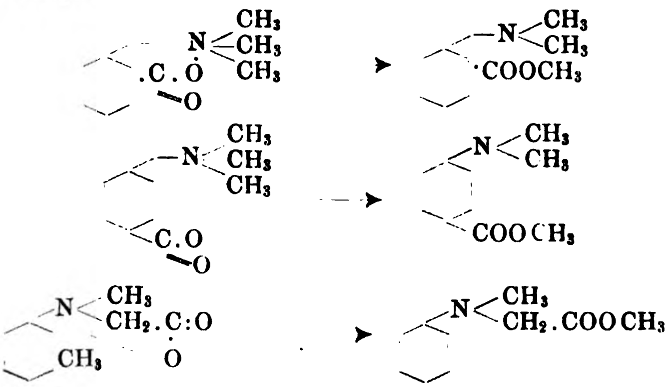
Bei den Aminosäuren der Fettreihe bewirkt verschiedene Stellung des Carboxyls zur Aminogruppe keine charakteristischen Unterschiede, wenn die Aminogruppe primär, secundär oder tertiär ist. Solche Unterschiede im Verhalten treten aber, wie eine vor kurzem veröffentlichte Untersuchung gezeigt hat, klar hervor, wenn man die quaternären Derivate der α-, β- und γ-Aminosäuren, also die Betaïne,

[1]) Erste Mittheilung: diese Berichte 35, 584 [1902].

vergleicht, und zwar namentlich in Bezug auf ihre Veränderung beim Erhitzen. Die Reihe aliphatischer α-Betaïne zeigt beim Schmelzen glatte Umlagerung in Ester tertiärer Aminosäuren; das einfachste β-Betaïn (Propiobetaïn) isomerisirt sich zum Trimethylaminsalz der Acrylsäure, während das γ-Betaïn, Butyrobetaïn, in Butyrolacton und Trimethylamin zerfällt. Speciell für die quaternären β-Aminosäuren ist der in wässrig-alkalischer Lösung spielend leicht eintretende Zerfall in Amin und Olefincarbonsäure besonders charakteristisch.

Die vorliegende Mittheilung behandelt nun eine vergleichende Untersuchung aromatischer Betaïne. Es zeigte sich, dass hier, anders als in der Fettreihe, die relative Stellung des Carboxyls und der basischen Gruppe keinen Unterschied im Verhalten bedingt.

Von den Trimethylaminobenzoësäuren ist eine, die *meta*-Verbindung, bereits von P. Griess[1]) gründlich untersucht worden; nach Griess lagert sich dieses Betaïn beim Schmelzen um in *m*-Dimethylaminobenzoësäuremethylester. Bei den Betaïnen aus Anthranilsäure und *p*-Aminobenzoësäure, sowie aus Phenylglykocoll (dem Dimethylphenylbetaïn[2])) haben wir nun die nämliche Umwandelung in isomere Ester festgestellt, welche durch folgende Formeln ausgedrückt wird:



Dabei unterscheidet sich die *ortho*-Verbindung (d. i. die β-Aminosäure) von den übrigen Benzbetaïnen immerhin dadurch, dass bei ihrer Umlagerung als Nebenproduct unter Kohlensäureentbindung Dimethylanilin in erheblichem Maasse auftritt; da indessen gerade diese Substanz dem Entwässern besondere Schwierigkeiten entgegensetzt und bei Anwendung grösserer Mengen überhaupt nicht ganz wasserfrei zu erhalten ist, so erscheint es wohl zweifelhaft, ob nicht diese Nebenreaction nur durch Feuchtigkeit der Substanz bedingt wird.

---

[1]) Diese Berichte 6, 585 [1873].

[2]) Ueber die Nomenclatur der Betaïne vergleiche diese Berichte 35, 585 [1902].

Die Schmelzpunkte der angeführten Betaïne liegen durchweg niedriger als die Siedepunkte der aus ihnen entstehenden isomeren Ester. So erklärt es sich, dass die Umlagerung der aromatischen Betaïne nicht umkehrbar ist zu intramolekularer Alkylirung, während sich in der Fettreihe die Ester von tertiären α-, β- und γ-Aminosäuren beim Erhitzen über den Siedepunkt in die Betaïne oder, soweit diese unter den Bedingungen der Entstehung nicht mehr existenzfähig sind, in die Spaltungsproducte derselben überführen liessen[1]).

o- und *p*-Benzbetaïn finden sich bereits in der Literatur erwähnt. Das Letztere ist dargestellt worden von A. Michael und J. F. Wing[2]), deren Beschreibung wir durch unsere Beobachtung über das Verhalten in der Hitze zu ergänzen haben. Die *o*-Verbindung beschreibt Ch. Lauth[3]) in einer Arbeit, welche sehr eingehend die Methylirung der Anthranilsäure behandelt. Mit Lauth's Angaben stehen, wie im experimentellen Theile genauer gezeigt werden soll, unsere Resultate durchweg in Widerspruch. Es sei hier nur angeführt, dass Lauth überhaupt nicht die trimethylirte Anthranilsäure in Händen gehabt hat; die von ihm angewandte Griess'sche Methode der Alkylirung mit Jodmethyl und Alkali in wässrig-methylalkoholischer Lösung führt speciell in der Orthoreihe garnicht zur quaternären Verbindung[4]). Lauth's Betaïnjodhydrat ist in Wirklichkeit das jodwasserstoffsaure Salz der Dimethylanthranilsäure, Lauth's Dimethylanthranilsäure ist identisch mit der bekannten Monomethylanthranilsäure.

Bei der Darstellung der Benzbetaïne haben sich einige theoretisch interessante

Unterschiede zwischen den Methylderivaten der Anthranilsäure und der *m*- und *p*-Aminobenzoësäure

ergeben.

1. *m*- und *p*-Aminobenzoësäure liefern mit Jodmethyl in alkalisch-methylalkoholischer Flüssigkeit die entsprechenden Betaïne; bei der Anthranilsäure hingegen führt die Reaction nur zur tertiären Verbindung.

---

[1]) R. Willstätter, diese Berichte 35, 584 [1902].

[2]) Am. chem. Journ. 7, 195 [1885].

[3]) Bull. Soc. chim. (III. série) 9, 969 [1893].

[4]) Das Betaïn der Anthranilsäure musste deswegen auf umständlicherem Wege dargestellt werden aus dem Ester der Dimethylanthranilsäure: auch diese Säure ist in freier Form schwer zugänglich, da sie sich aus ihrem leicht darzustellenden jodwasserstoffsauren Salze durch Neutralisiren und Ausäthern nicht isoliren lässt; man erhält dabei Verbindungen der Säure mit Jodalkali, die sich in Aether nicht lösen.

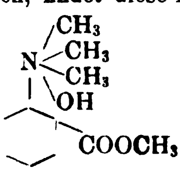
2. Dimethylanthranilsäuremethylester reagirt im Gegensatze zu den Estern von *m*- und *p*-Dimethylaminobenzoësäure bei beliebigen Temperaturen äusserst träge mit Jodmethyl.

Zur Erklärung dieser Abweichungen ist zu berücksichtigen, dass von den drei Dimethylaminobenzoësäuren bezw. ihren Estern die *o*-Verbindung die schwächste Base sein wird analog dem *o*-Nitranilin, das geringere basische Eigenschaften aufweist als die Isomeren der *m*- und *p*-Reihe. Ausreichend ist diese Erklärung nicht, liegen ja doch bei der Methylirung nach Griess nicht die freien Aminosäuren vor, sondern ihre Alkalisalze, in denen also der acidificirende Einfluss der Carboxylgruppe wegfällt. Vielmehr dürfte es sich bei dieser Methylirung am Stickstoff um eine sterische Hinderung handeln, für welche Analogieen zahlreich bei Aminen mit zwei Substituenten in den *o*-Stellungen zur Aminogruppe, aber nur vereinzelt bei Aminen mit einer einzigen besetzten *o*-Stellung bekannt sind. So haben E. Fischer und A. Windaus[1]) gezeigt, dass bei den Xylidinen schon die Nachbarschaft von einem Methyl zum Aminorest die Bildung des quaternären Ammoniumjodids verlangsamt.

3. Dimethylanthranilsäure giebt bei der Esterificirung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff eine sehr geringe Ausbeute an Ester, und zwar eine wesentlich geringere als Monomethylanthranilsäure und andererseits als *p*-Dimethylaminobenzoësäure.

Bekanntlich hat V. Meyer[2]) gezeigt, dass Benzoësäuren mit einem Substituenten in *o*-Stellung bedeutend langsamer esterificirt werden als ihre Isomeren, und dass der reactionshemmende Einfluss der *o* Substituenten von ihrer Masse abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist hier bei den Gruppen $NH.CH_3$ und $N(CH_3)_2$ auffällig bemerkbar, von denen die Letztere die Esterificirung weit mehr erschwert.

4. Während sich freie Betaïnester ausserordentlich rasch intramolekular verseifen, findet diese Hydrolyse bei dem *o*-Benzbetaïnester

von der Formel:  , der bei der Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodmethylat des Dimethylanthranilssäureesters entsteht, langsamer statt als es in irgend einem anderen Falle beobachtet worden sein dürfte. Bei der damit verglichenen *m*-Verbindung verläuft die Selbstverseifung weit rascher.

---

[1]) Diese Berichte 33, 345 [1900]; vergl. ferner J. Pinnow, diese Berichte 32, 1401 [1899].

[2]) Diese Berichte 28, 1265, 3200 [1895].

Diese Erscheinung reiht sich der Beobachtung von V. Meyer an, dass die langsamer entstehenden *o*-substituirten Ester auch langsamer verseift werden.

Experimenteller Theil.

A. *Trimethylanthranilsäure (o-Benzbetaïn).*

Methylirung der Anthranilsäure nach Lauth.

Die Behandlung der Aminosäure mit Jodmethyl und Aetznatron in methylalkoholischer Lösung haben wir des öfteren genau nach den Angaben von Lauth und ferner mit vielfachen Abänderungen hinsichtlich der Menge von Halogenalkyl und Alkali bei gewöhnlicher Temperatur oder bei Siedehitze ausgeführt. Dabei begegneten wir stets nur den beiden von Lauth beschriebenen Reactionsproducten.

1. Methylirte Anthranilsäure vom Schmp. 179°.

Bei Anwendung von 2 Mol.-Gew. Jodmethyl erhielt Lauth als Hauptproduct eine sehr wohl charakterisirte und ausführlich beschriebene Verbindung, welche er für Dimethylanthranilsäure hielt; sie diente ihm zu Studien über die Farbstoffbildung bei Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel. Dieses Alkylderivat ist indessen identisch mit der von E. Zacharias[1]), sowie von G. Fortmann[2]) auf verschiedenen Wegen dargestellten Monomethylanthranilsäure, was sowohl bei directem Vergleich, wie bei der Analyse[3]) der nach Lauth's Vorschrift gewonnenen Substanz zu Tage trat. Die auf verschiedenen Wegen bereiteten Präparate zeigen hinsichtlich des Schmelzpunktes (179°), der Löslichkeit und Krystallform lückenlose Uebereinstimmung.

0.2420 g Sbst.: 0.5635 g CO_2, 0.1312 g H_2O. — 0.2026 g Sbst.: 0.4724 g CO_2, 0.1137 g H_2O. — 0.1925 g Sbst.: 15.8 ccm N (17°, 721.7 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (Dimethylanthranilsäure).

Ber.	C 65.39,	H 6.69,	N 8.50.

$C_8H_9O_2N$ (Monomethylanthranilsäure).

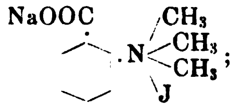
Ber.	» 63.57,	» 5.96,	» 9.29.
Gef.	» 63.52, 63.58,	» 6.02, 6.23,	» 9.04.

Auch Lauth's Mittheilungen über die Farbstoffbildung fanden wir zutreffend für die monomethylirte Verbindung. Total verschieden von ihr ist, wie unten gezeigt wird, die zweifach methylirte.

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], 43, 449 [1891].
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2], 47, 400 [1893].
[3]) Lauth hat verzeichnet: gef. C 65.43, H 6.70, N 8.15.

2. Jodhydrat vom Schmp. 175° einer methylirten Anthranilsäure.

Lauth's Arbeit zielte hin auf die Untersuchung des Betaïns der Anthranilsäure. Dieses glaubte er zu isoliren in Form seines jodwasserstoffsauren Natriumsalzes von der Constitution:



beim Ansäuern mit Salzsäure entstand daraus ein sorgfältig beschriebenes Hydrojodid (Schmp. 175°), welches beim Behandeln mit Silberoxyd das Betaïn liefern soll. Dieses Hydrojodid ist indessen nicht das Salz des Betaïns, sondern dasjenige der Dimethylanthranilsäure.

Dieses Product der Alkylirung, welches nach Lauth die oben beschriebene methylirte Anthranilsäure begleitet und bei Anwendung von 3 Mol.-Gew. Jodmethyl vorwiegend gewonnen wird, erhielten wir in allen Fällen als Endproduct der Methylirung. Die Isolirung führten wir gewöhnlich zweckmässiger als nach Lauth mit Hülfe des Perjodids aus; der Holzgeist wurde abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Jodwasserstoffsäure neutralisirt und mit Jod-Jodwasserstoff gefällt; das Perjodid gab bei der Bearbeitung mit Wasserdampf sein locker gebundenes Jod ab.

Das beim Concentriren der wässrigen Lösung in schönen, langen Prismen sich ausscheidende jodwasserstoffsaure Salz schmilzt nach dem Entwässern bei 175° und stimmt darin wie auch bezüglich seiner Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aceton genau mit Lauth's Beschreibung überein. Hinzugefügt sei nur, dass es aus wässriger Lösung mit zwei Molekülen Wasser krystallisirt, die es an der Luft allmählich vollständig verliert; wasserfrei krystallisirt es aus Alkohol.

0.3319 g Sbst. (aus Wasser kryst.) verloren an der Luft: 0.0392 g H_2O.
0.5840 g Sbst. (aus Wasser kryst.) verloren an der Luft: 0.0627 g H_2O.
$C_9H_{11}O_2N.HJ.2H_2O$. Ber. $2H_2O$ 10.95. Gef. $2H_2O$ 11.81, 10.73.

0.1641 g Sbst. (aus Alkohol kryst.): 0.1315 g AgJ.
0.2103 g » » » » 0.1676 g »
0.2150 g » » » » 0.1710 g »
0.2824 g » » » » 0.2253 g »
0.2205 g » » » » 0.3000 g CO_2, 0.0792 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2NJ$[1]. Ber. C 39.08, H 4.60, J 41.31.
$C_9H_{12}O_2NJ$. Ber. C 36.86, H 4.13, J 43.29.
Gef. » 37.11, » 4.02, »[2] 43.29, 43,05, 42.98, 43.10.

---

[1]) Lauth fand 40.7 pCt. J in diesem Salze.
[2]) Für die Bestimmungen dienten Präparate verschiedener Herstellung.

Dass in dem Jodid das Salz einer methylirten Anthranilsäure und nicht das eines Esters vorliegt, zeigt sich darin, dass es beim Versetzen mit Alkali nichts Aetherlösliches liefert.

Für die Einwirkung von Silberoxyd auf das Jodid weichen unsere Beobachtungen vollständig von den Angaben Lauth's ab, und es fehlt uns für die Letzteren jegliche Erklärung.

Nach Lauth soll beim Behandeln mit Blei- oder Silber-Oxyd eine alkalische Lösung entstehen, die beim Eindunsten das krystallisirte Hydrat $C_6H_4<^{COOH}_{N(CH_3)_3OH}$ hinterlässt, eine an der Luft rapid Kohlensäure anziehende Substanz, welche mit Silbernitrat bei Anwesenheit von Salpetersäure das Salz: $C_6H_4<^{COOAg}_{N(CH_3)_3OH}$ liefert; beim Erhitzen auf 200° soll die Substanz in Dimethylanilin, Kohlensäure und Methylalkohol zerfallen.

Diese Beschreibung stimmt gleich wenig für die dimethylirte wie für die trimethylirte Anthranilsäure. Letztere (das Betaïn) verbindet sich nicht mit Kohlensäure und giebt kein Silbersalz.

Zur Entjodung des Salzes vom Schmp. 175° ist reichlich das doppelte der theoretischen Menge Silberoxyd erforderlich; wendet man nur $^1/_2$ Mol.-Gew. Silberoxyd an, so fällt ein lichtbeständiges, schwach gelblich gefärbtes Doppelsalz aus. Lässt man das Silberoxyd nur in der Kälte einwirken, so liefert die vom Silberniederschlag abfiltrirte wässrige Lösung nur etwa 45—50 pCt. der theoretischen Ausbeute an ziemlich reiner Dimethylanthranilsäure. Aus siedendem Aether umkrystallisirt, zeigte dieselbe den Schmp. 70° und die übrigen Eigenschaften wie auch die Zusammensetzung der unten ausführlicher behandelten Säure.

0.1334 g Sbst : 0.3184 g CO_2, 0.0815 g H_2O. — 0.2055 g Sbst.: 0.4947 g CO_2, 0.1247 g H_2O.

$C_9H_{11}O_2N$.	Ber.	C 65.39,	H 6.69.
	Gef.	» 65.10, 65.65,	» 6.92, 6.80.

Wenn man die abfiltrirten Aetherrückstände mit siedendem Wasser auslaugt und etwas in Lösung gegangenes Silber mit Hülfe von Schwefelwasserstoff entfernt, so entsteht eine dunkel-purpurroth gefärbte Lösung, die beim Eindunsten in reichlicher Menge eine anfangs syrupöse, aber beim Behandeln mit Alkohol und Aether fest werdende und sehr hygroskopische Substanz hinterlässt, welche einen starken Gehalt an Schwefel aufweist. Wir haben dieses Nebenproduct noch nicht genauer untersucht.

Uebrigens wurde zur weiteren Bestätigung der Constitution das Jodid auch dargestellt aus der auf anderem Wege erhaltenen Dimethylanthranilsäure (cf. unten). Es stimmte im Schmp. (175°) und in den

sonstigen Merkmalen wie auch in der Zusammensetzung mit dem hier beschriebenen Salze überein, während das Betaïnjodhydrat davon wesentlich verschieden ist.

0.1826 g Sbst.: Sbst.: 0.1460 g AgJ.

$C_9H_{12}O_2NJ$. Ber. J 43.29. Gef. J 43.20.

Darstellung von Dimethylanthranilsäure-methylester. Monomethylanthranilsäure.

Da die Esterificirung der Dimethylanthranilsäure nur schlechte Ausbeuten an Ester liefert, verdient es den Vorzug, zur Gewinnung ihres Esters sowie des Betaïns die leicht zugängliche Monomethylanthranilsäure zu esterificiren und den in guter Ausbeute entstandenen Ester zu alkyliren.

Einfacher als nach den Angaben von E. Zacharias, G. Fortmann, H. Meyer[1]), sowie von G. Schultz und Flachsländer[2]) gewinnt man die Monomethylverbindung nach der Methylirungsmethode von F. Ullmann[3]). Anthranilsäure wird in der molekularen Menge verdünnter Natronlauge aufgelöst und mit Dimethylsulfat (1 Mol.) unter Kühlung kurze Zeit geschüttelt. Das schwer (in ca. 500 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur) lösliche Reactionsproduct fällt in fast quantitativer Ausbeute aus und zwar frei von tertiärer Verbindung; es wird mit Wasser gewaschen und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt. Den weiterhin angewandten Methylester haben bereits H. Walbaum[4]), sowie Schultz und Flachsländer beschrieben.

Dimethylanthranilsäure-methylester, $C_6H_4[N(CH_3)_2]COOCH_3$.

Der Monomethylanthranilsäuremethylester reagirt in unverdünntem Zustand (nicht aber in ätherischer Lösung) mit Jodmethyl schon in der Kälte; die Einwirkung verläuft quantitativ bei vierstündigem Erhitzen im Autoclaven auf 95° und liefert das jodwasserstoffsaure Salz des Dimethylanthranilsäureesters nach dem Waschen mit Aether in analysenreinem Zustand.

0.1908 g Sbst.: 0.1452 g AgJ.

$C_{10}H_{13}O_2N.HJ$. Ber. J 41.31. Gef. J 41.15.

Das Jodid bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln und Blättchen vom Schmp. 163°. Es wird durch Wasser nicht merklich zersetzt, zum augenfälligen Unterschied vom Hydrojodid des Mono-

1) Monatsh. 21, 930 [1900].

2) Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie I, 353 [1902].

3) Ann. d. Chem. 327. 104 [1903].

4) Journ. für prakt. Chemie [2], 62, 136 [1900].

methylanthranilsäureesters, welches beim Versetzen mit Wasser den freien Ester ausscheidet[1]).

Aus seinem jodwasserstoffsauren Salz wird der Ester mit Pottaschelösung in Freiheit gesetzt. Er destillirt unter 38 mm Druck constant bei 160—161°; unter 11.5 mm zwischen 130—131° (Therm. im Dampf bis 50°) als Oel von schwach aromatischem Geruch, welches in Wasser sehr schwer löslich ist. Zum Unterschied vom Ester der monomethylirten Säure krystallisirt er nicht beim Abkühlen; mit Platinchlorwasserstoffsäure giebt der Ester eine krystallinische Fällung.

0.1916 g Sbst.: 0.4703 g CO_2, 0.1259 g H_2O. — 0.0983 g Sbst.: 6.6 ccm N (12°, 719 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 65.98, H 7.32, N 7.83.
Gef. » 66.94, » 7.36, » 7.94.

Dimethylanthranilsäure, $C_6H_4[N(CH_3)_2]COOH$.

Der Ester wird glatt verseift durch achtstündiges Kochen mit Wasser am Rückflusskühler; die entstandene Lösung hinterlässt beim völligen Abdunsten in fast quantitativer Ausbeute die Dimethylanthranilsäure als krystallinisch erstarrende Masse. Sie wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Aether gereinigt und beim Verdunsten des Lösungsmittels in vortrefflich ausgebildeten, langen, weissen Nadeln vom Schmp. 70° erhalten.

0.1697 g Sbst.: 0.4067 g CO_2, 0.1056 g H_2O.

$C_9H_{11}O_2N$. Ber. C 65.39, H 6.69.
Gef. » 65.36, » 6.97.

Die Säure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer in kaltem Aether und reagirt auf Lakmus schwach sauer. Mit Silbernitrat liefert sie einen am Licht unbeständigen, weissen Niederschlag; mit Platinchlorwasserstoffsäure ein in Wasser schwer lösliches, in feinen Nadeln ausfallendes Salz; mit Pikrinsäure eine ziemlich leicht in Wasser lösliche Verbindung von asbestähnlichem Habitus. Charakteristisch ist für die Säure, dass ihre Lösung in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumpermanganat[2]) eine intensiv orangegelbe Färbung annimmt. (Unterschied von Trimethylanthranilsäure.)

[1]) Chlorhydrat und Sulfat des Methylanthranilsäuremethylesters beschreibt hingegen H. Walbaum als in Wasser leicht löslich (Journ. für prakt. Chem. [2], 62, 136 [1900]), während die Chlorhydrate der Anthranilsäureester nach H. Kolbe (Journ. für prakt. Chem. [2], 30, 474 [1884]) und E. und H. Erdmann (diese Berichte 32, 1213 [1899] durch Wasser zerlegt werden.

[2]) Ueber das gebildete Oxydationsproduct beabsichtigen wir in einer demnächst erscheinenden Mittheilung zu berichten.

Das jodwasserstoffsaure Salz (vom Schmp. 175°) ist bereits oben beschrieben.

Chloraurat. Das salzsaure Salz der Dimethylanthranilsäure (Schmp. 192—193° unter Zersetzung) giebt mit Goldchlorid einen Niederschlag, der sich in kaltem Wasser äusserst schwer löst und beim Erhitzen mit Wasser Zersetzung erleidet. Aus siedendem Alkohol krystallisirt das Golddoppelsalz in schönen, gelben Prismen, die sich, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, über 100° allmählich zersetzen. Zufolge der Analyse ist das Aurat nicht normal zusammengesetzt, sondern als eine Verbindung von zwei Molekülen der Aminosäure mit einem Molekül Goldchlorwasserstoff zu betrachten.

0.2584 g Sbst. (über H_2SO_4 getrocknet): 0.0755 g Au.

$[C_9H_{11}O_2N]AuCl_4H$. Ber. Au 39.05.

$[C_9H_{11}O_2N]_2AuCl_4H$. Ber. Au 29.43. Gef. Au 29.23.

Das Jodmethylat des Dimethylanthranilsäureesters wurde durch Einwirkung von Jodmethyl auf den unverdünnten Ester bei gewöhnlicher Temperatur gewonnen. Es ist bei Siedetemperatur in Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol fast garnicht löslich, in Chloroform ziemlich leicht löslich. Es krystallisirt aus Wasser in wasserfreien, farblosen Prismen vom Schmp. 153°.

0.2294 g Sbst.: 0.1685 g AgJ.

$C_{11}H_{16}O_2NJ$. Ber. J 39.52. Gef. J 39.71.

Chloraurat des Trimethylanthranilsäure-methylesters. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 135—136°, die sich in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer, leichter in der Wärme lösen.

0.2363 g Sbst.: 0.0872 g Au.

$C_6H_4(COOCH_3).N(CH_3)_3.Cl_4Au$. Ber. Au 37.00. Gef. Au 36.90.

Die Bildung und das Verhalten des Dimethylanthranilsäuremethylesters und seines Jodmethylates zeigen mehrere theoretisch bemerkenswerthe Unterschiede von den entsprechenden monomethylirten Verbindungen und von den analogen Derivaten der *m*- und *p*-Aminobenzoësäuren.

1. Die Esterificirung ergiebt bei der Dimethylanthranilsäure eine weit geringere Ausbeute als bei Monomethylanthranilsäure und bei *p*-Dimethylamidobenzoësäure.

a) Die Lösung von 5 g Monomethylanthranilsäure in 100 ccm käuflichen Methylalkohols wurde unter Wasserkühlung mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und 16 Stdn. lang stehen gelassen. Zur Isolirung dampften wir bei diesem und den folgenden Versuchen den Alkohol im Vacuum ab, nahmen den Rückstand mit wenig Wasser auf, machten unter Kühlung mit Natronlauge alkalisch und sättigten mit Pottasche. Der Ester wurde mit Aether extrahirt, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und eingedampft.

Ausbeute: 2 g, d. i. 36 pCt.

b) Unter denselben Bedingungen lieferten 5 g Dimethylanthranilsäure 0.7 g Ester, d. i. 13 pCt. der Theorie.

c) 81 g Methylanthranilsäure wurden in 1 kg absolut trocknem Holzgeist bei Wasserbadtemperatur mit Chlorwasserstoff gesättigt, darauf 2 Stdn. unter Rückfluss gekocht und dann unter Wasserkühlung nochmals mit Salzsäuregas gesättigt und 12 Stdn. lang stehen gelassen. 81 g Säure gaben 57 g Ester, d. i. 64 pCt. der Theorie, ebenso wurden aus 60 g Säure 40 g Ester, d. i. 61 pCt. der Theorie, gewonnen.

d) Unter den nämlichen Bedingungen erhielten wir aus 5 g Dimethylanthranilsäure 0.95 g Ester, d. i. 17.6 pCt. der Theorie.

e) 5 g *p*-Dimethylaminobenzoësäure[1]) lieferten unter den Bedingungen von c) 4.7 g Methylester, d. i. 87 pCt. der Theorie.

2. Dimethylanthranilsäuremethylester reagirt weit träger mit Jodmethyl als Monomethylanthranilsäureester und andererseits *m*- und *p*-Dimethylamidobenzoësäuremethylester.

40 g Dimethylanthranilsäureester lieferten mit der molekularen Menge Jodmethylat bei Zimmertemperatur in 4 Tagen 12 g (d. i. 16.7 pCt. der Theorie), 32.8 g Ester in 7 Tagen 12.2 g (d. i. 21 pCt. der Theorie) Jodmethylat. — 5.5 g Dimethylanthranilsäureester gaben mit 1 Mol.-Gew. Jodmethyl im Einschlussrohr 8 Stdn. lang von 80—145° erhitzt und dann 2 Tage in der Kälte aufbewahrt 1.5 g Jodmethylat d. i. 15 pCt. der Theorie. In ätherischer Lösung reagirt der Ester bei Zimmertemperatur überhaupt nicht mit Jodmethyl.

Hingegen erhielten wir aus 0.7 g *m*-Dimethylamidobenzoësäuremethylester mit 1 Mol. Jodmethyl bei Zimmertemperatur in 24 Stdn. 0.9 g Jodmethylat, d. i. 72 pCt. der Theorie, und zwar tritt in diesem Falle die Ausscheidung des Additionsproductes sofort ein, während sie bei der *o*-Verbindung erst nach mehr als einstündigem Stehen beginnt.

Das noch nicht beschriebene Jodmethylat des *m*-Dimethylamidobenzoësäuremethylesters bildet Nädelchen, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 220—221° unter Zersetzung schmelzen.

0.2239 g Sbst.: 0.1626 g AgJ.

$C_{11}H_{16}O_2NJ$. Ber. J 39.52. Gef. J 39.24.

p-Dimethylaminobenzoësäuremethylester (3.58 g) wurde mit Jodmethyl ($1^1/_4$ Mol.) $2^1/_2$ Stdn. lang im Einschlussrohr bis auf 110° erhitzt; wir isolirten

[1]) Die Darstellung der *p*-Dimethylaminobenzoësäure lässt sich mit besserer Ausbeute als nach den Angaben von Michler (diese Berichte 9, 401 [1876]) nach folgender Vorschrift ausführen: *p*-Aminobenzoësäure wird in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl (2 Mol.) und mit concentrirter Natronlauge (2 NaOH) versetzt; bei mehrtägigem Stehen in der Kälte scheidet sich die dimethylirte Säure in guter Ausbeute ab. Sie ist zum Unterschied von der *p*-Aminobenzoësäure in kalter Essigsäure unlöslich, in viel heisser Essigsäure aber löslich; sie fällt daraus beim Erkalten wieder völlig aus.

danach in reinem Zustand 5.5 g **Jodmethylat**, d. i. 85.9 pCt. der berechneten Menge.

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, worin es sich in der Hitze ziemlich schwer, in der Kälte sehr schwer löst, in silberglänzenden, sechsseitigen Tafeln, die bei 170° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es leicht löslich.

0.2376 g Sbst.: 0.1732 g AgJ.

$C_{11}H_{16}O_2NJ$. Ber. J 39.52. Gef. J 39.39.

3) Die Jodide der Ester von quaternären Aminocarbonsäuren liefern bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd die Betaïne, indem die primär gebildeten Betaïnester eine im allgemeinen sehr rasch verlaufende, intramolekulare Verseifung erleiden. Diese Verseifung der Estergruppe findet bei dem Derivat der Anthranilsäure wesentlich langsamer statt als bei demjenigen der *m*-Aminobenzoësäure

a) 0.902 g Jodmethylat des Dimethylanthranilsäuremethylesters wurde mit überschüssigem Silberoxyd in der Kälte entjodet und sogleich filtrirt [72.5 ccm]. Eine Hälfte des Filtrats wurde nach 11 Minuten mit $^1/_{10}$-n. Salzsäure neutralisirt und verbrauchte dabei 8.0 ccm anstatt der berechneten molekularen Menge von 13.7 ccm.

Die zweite Hälfte wurde bei Zimmertemperatur neutral in 4 Stdn.

b) 0.46 g Jodmethylat des *m*-Dimethylamidobenzoësäuremethylesters wurde in gleicher Weise behandelt; das entjodete Filtrat (49 ccm) zeigte bereits nach 9 Minuten neutrale Reaction.

o-Trimethylaminobenzoësäure, $C_6H_4.\underline{N(CH_3)_3.CO.O}$.

Aus dem beschriebenen Trimethylanthranilsäureesterjodid gewinnt man das Betaïn durch Behandlung mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd und Eindunsten der von Jod, sowie von Silber freien Lösung im Vacuum. Rührt man den hinterbleibenden krystallinischen Rückstand mit wenig absolutem Alkohol an, so lässt sich das Betaïn in schönen, farblosen Tafeln isoliren. Für die Analyse und die Untersuchung des Verhaltens in der Hitze reinigten wir die Substanz durch Umkrystallisiren aus wasserhaltigem Aceton (Präparat für Analyse I) oder besser aus (3 Theilen) siedendem, absolutem Alkohol (Präparat für Analyse II, III); sie scheidet sich daraus in stark lichtbrechenden, viereckigen Tafeln und in kochsalzähnlichen, terassenförmigen und hohlpyramidalen Aggregaten aus. Das Betaïn enthält ein halbes Molekül Krystallwasser und ist in diesem Zustand völlig luftbeständig.

I. 0.1299 g Sbst.: 0.3040 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — II. 0.2639 g Sbst.: 0.6145 g CO_2, 0.1778 g H_2O. — III. 0.2585 g Sbst.: 17.8 ccm N (18.5°, 715.5 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N + {}^1/_2H_2O$.	Ber. C	63.75,	H 7.51,	N 7.46.
	Gef. »	I. 63.82, II. 63.52,	» I. 7.59, II. 7.55,	» III. 7.46.

Das Krystallwasser lässt sich dem Betaïn nur äusserst schwer entziehen. 0.9674 g verloren, 28 Stdn. lang im Vacuum auf 100—120° erhitzt, 0.0497 g Wasser, d. i. 5.13 pCt. (ber. für $^1/_2$ Mol.: 4.78). Grössere Substanzmengen werden beim Entwässern überhaupt nicht constant, da neben der Wasserabgabe auch schon beim Erwärmen auf 100—120° unter vermindertem Druck Umlagerung des Betaïns und Abspaltung von Dimethylanilin allmählich eintritt. So erfuhren z. B. 10.9238 g Betaïn bei 2 Wochen dauerndem Erhitzen im Vacuum auf 120° neben einer Vorlage von concentrirter Schwefelsäure eine Gewichtsverminderung von 0.8387, d. i. 7.6 pCt., ohne dass eine vollkommene Entwässerung zu erreichen war.

Die wasserhaltige Substanz zeigt den Schmp. 224°, die entwässerte einen nur wenig höheren, etwa 227°. Das Anthranilsäurebetaïn ist in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ziemlich leicht, schwerer in kaltem Alkohol und namentlich Aceton löslich; unlöslich in Aether. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert es eine Ausscheidung trefflich ausgebildeter Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind; mit Pikrinsäure in concentrirter Lösung einen aus feinen Spiessen bestehenden Niederschlag. Gegen Permanganat ist das Betaïn in kalter, schwefelsaurer Lösung beständig.

Golddoppelsalz. Feine, hellgelbe Nädelchen, die sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, in warmem leicht lösen; färbt sich über 100° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 206°.

0.2123 g Sbst.: 0.803 g Au.

$C_{10}H_{13}O_2N.AuCl_4H$. Ber. Au 37.99. Gef. Au 37.82.

Das Jodhydrat sei zur Vervollständigung des Vergleichs mit der Dimethylanthranilsäure beschrieben. Es bildet derbe, vierseitige Prismen mit rautenförmigen Endflächen; bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 25 Th. Wasser löslich; Schmp. 138°. Der Jodgehalt lässt auf den Gehalt von einem Molekül Krystallwasser schliessen, das indessen bei 100° nicht zu entfernen ist.

0.2149 g Sbst.: 0.1555 g AgJ. — 0.2375 g Sbst.: 0.1714 AgJ.

$C_{10}H_{13}O_2N.HJ.H_2O$. Ber. J 39.02. Gef. J 39.09, 38.99.

Umlagerung des Anthranilsäurebetaïns.

Die Umlagerung des Betaïns in den isomeren Ester findet desto glatter statt, je sorgfältiger die Substanz entwässert ist. Ist der Wassergehalt derselben noch ein beträchtlicher, so tritt beim Schmelzen eine rapide Kohlensäureentwickelung ein, und dementsprechend ist der Antheil an Dimethylanilin im Reactionsproduct ein höherer. Ohne diese Nebenreaction vermochten wir die Isomerisation nicht zu verwirklichen. Um den in der Hauptsache gebildeten Dimethylanthranil-

säuremethylester von beigemengtem Dimethylanilin zu trennen (bei kleinen Substanzmengen führte fractionirte Destillation nicht zum Ziele), machten wir von der ungleichen Reactionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Basengemisch Gebrauch.

10 g Betaïn in möglichst entwässertem Zustand (cf. oben) erhitzten wir im Oelbade eine Viertelstunde lang auf 240—245°; die Substanz verflüssigte sich vollständig unter langsamer Gasentwickelung; dabei ging wenig feuchtes Dimethylanilin in die Vorlage über. Das umgewandelte Product wurde mit der vierfachen Menge Aether verdünnt und mit dem gleichen Gewicht Jodmethyl versetzt. Dieses Verfahren wurde noch einige Male wiederholt, indem stets nach ein- bis zwei-tägigem Stehen die Lösung von der Ausscheidung abfiltrirt, im Vacuum eingedampft und der Rückstand auf's neue in demselben Verhältniss mit Jodmethyl in ätherischer Verdünnung behandelt wurde. Die letzten Portionen von ausgeschiedenem Jodid betrugen wenige hundertstel Gramm; die Summe der zehn Ausscheidungen war 2.73 g. Zufolge dem Schmelzpunkt (216°), der Krystallform und Löslichkeit lag reines Trimethylphenylammoniumjodid vor, was auch die Analyse von einigen Fractionen bestätigte.

0.2082 g Sbst.: 0.1850 g AgJ. — 0.1898 g Sbst.: 0.1686 g AgJ.

$C_9H_{11}NJ$. Ber. J 48.22. Gef. J 48.01, 48.01.

Zum Schluss liessen wir überschüssiges Jodmethyl unverdünnt auf den noch mit Dimethylanilin verunreinigten Ester einwirken, wobei 0.6 g weniger reines Trimethylphenylammoniumjodid auskrystallisirte. Das davon getrennte Oel enthielt noch ein wenig von dem Jodid gelöst und musste durch wiederholtes Digeriren mit wasserfreiem Aether und erneute Filtration davon befreit werden; schliesslich gewannen wir es durch zweimalige Fractionirung unter vermindertem Druck in analysenreinem Zustand und fanden die Identität mit dem Methylester der Dimethylanthranilsäure bestätigt. Unter 15 mm Druck ging die Hauptfraction (2.5 g) constant bei 137—138° (Thermometer in Dampf bis 50°) als farbloses Oel über.

0.2026 g Sbst.: 0.4984 g CO_2, 0.1332 g H_2O.

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 66.98, H 7.32.

Gef. » 67.09, » 7.37.

Mit Jodmethyl lieferte der Ester das beschriebene Additionsproduct vom Schmp. 160°.

B. p-Trimethylaminobenzoësäure (p-Benzbetaïn).

Das Betaïn gewannen wir wie A. Michael und J. F. Wing[1]) nach der Methode von Griess aus *p*-Aminobenzoësäure mit einem

[1]) Amer. chem. Journ. 7, 195 [1885].

Ueberschuss von Jodmethyl und Aetzkali in kalter, methylalkoholischer Lösung; die Trimethylverbindung liess sich einfacher als l. c. angegeben durch Ansäuern mit Jodwasserstoffsäure, Abfiltriren von der in nicht unbeträchtlicher Menge ausfallenden Dimethylaminobenzoësäure und Fällen mit Jod in Form ihres Perjodids isoliren. Beim Behandeln mit Wasserdampf zerfällt das Perjodid und liefert das Betaïnjodhydrat. Zur Beschreibung des Salzes von Michael und Wing (»ungefähr gleich leicht in Wasser löslich wie Jodnatrium«) ist anzufügen, dass es sich nur in 24.2 Theilen Wasser bei 15° löst.

Das *p*-Betaïn enthält, übereinstimmend mit den citirten Angaben, 1 Mol. Wasser, verliert dieses bei 100° (gef. H_2O 9.3; ber. H_2O 9.13) und schmilzt bei 255°. Während nun Michael und Wing, obwohl sie auf der Arbeit von Griess über die entsprechende Metaverbindung fussen, lediglich den Schmelzpunkt des Stoffes erwähnen, beobachteten wir, dass mit der Verflüssigung die quantitative Isomerisation Hand in Hand geht; und zwar findet bei einem untergeordneten Antheil die Umlagerung schon beim Trocknen im Toluolbade statt. Die geschmolzene Substanz erwies sich durch ihre Löslichkeit in Aether und den weit niedrigeren Schmelzpunkt als verschieden von dem Betaïn; sie destillirte ohne Zersetzung bei 304—305° (corr.) und erstarrte in der Vorlage krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhielten wir in theoretischer Ausbeute das Reactionsproduct, welches sich mit dem von E. Bischoff[1]) beschriebenen Methylester der *p*-Dimethylaminobenzoësäure als identisch erwies, in weissen Blättchen vom Schmp. 102°.

0.1885 g Sbst.: 0.4630 g CO_2, 0.1245 g H_2O. — 0.1956 g Sbst.: 13.9 ccm N (11°, 723 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N$.	Ber. C	66.97,	H 7.33,	N 7.84.
	Gef. »	66.99,	» 7.41,	» 8.06.

C. *Dimethylphenylglykocoll* (*Dimethylphenylbetaïn*).

Das Chlorhydrat des Betaïns ist von J. Zimmermann[2]) aus Dimethylanilin und Monochloressigsäure erhalten worden; besser als nach seinen Angaben lässt es sich nach der Vorschrift von F. Reitzenstein[3]) gewinnen. Ueber das Betaïn selbst findet sich nur eine unrichtige Angabe von Zimmermann, der beim Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd ein stark basisch reagirendes, äusserst zerfliessliches, begierig Kohlensäure anziehendes Product erhalten hat.

[1]) Diese Berichte 22, 343 [1889].
[2]) Diese Berichte 12, 2206 [1879].
[3]) Ann. d. Chem. 326, 326 [1903].

Wenn man das salzsaure Salz, das wir übrigens für die weitere Verarbeitung durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol reinigten, mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Silberoxyd behandelt, so entsteht eine neutral reagirende Lösung, die beim Eindunsten das krystallwasserhaltige Betaïn in krystallinischem Zustand und durchaus nicht hygroskopisch hinterlässt. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in siedendem Aethylalkohol leicht, in kaltem schwer löslich, in Aether unlöslich. Es wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und so in luftbeständigen, kleinen, durchsichtigen Prismen erhalten, die sich zu charakteristischen, briefcouvertartigen Aggregaten vereinigen. Schmp. 123—124°.

0.2640 g Sbst.: 0.5871 g CO_2, 0.1782 g H_2O. — 0.2334 g Sbst.: 15 ccm N (11°, 716 mm).

$C_{10}H_{13}O_2N.H_2O$. Ber. C 60.85, H 7.60, N 7.11.
Gef. » 60.65, » 7.56, » 7.21.

Ihr Krystallwasser verliert die Substanz nicht im Vacuum über Schwefelsäure und nur langsam beim Erwärmen unter vermindertem Druck auf 105°; dabei erhält man, ähnlich wie bei dem Anthranilsäurebetaïn, keinen constanten Werth für den Trockenverlust, da sich das Betaïn nicht ohne Umlagerung und Zersetzung entwässern lässt. Für den unten beschriebenen Versuch wurden 8.7622 g Betaïn 10 Stunden im Toluolbade im Vacuum erhitzt; die Gewichtsverminderung betrug 0.8568 g, entsprechend 9.8 pCt. (berechnet für 1 Mol. H_2O: 9.1 pCt.). Das entwässerte Product war hygroskopisch, schmolz allmählich bei 162—163° und erwies sich als nicht ganz wasserfrei.

0.1373 g Sbst.: 0.3340 g CO_2, 0.0917 g H_2O.

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 66.97, H 7.32.
Gef. » 66.35, » 7.48.

Das Betaïn giebt in concentrirter, salzsaurer Lösung mit Gold- und Platin-Chlorid zunächst ölige, aber bald krystallinisch erstarrende Fällungen.

Das Pikrat des Dimethylphenylbetaïns ist in Wasser fast unlöslich und wird auch aus sehr verdünnter Lösung krystallinisch gefällt. Aus Weingeist krystallisirt es in feinen Nädelchen, die, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu zeigen, gegen 120° sich zu verändern beginnen und bei 195° sich lebhaft zersetzen.

0.1916 g Sbst.: 0.3315 g CO_2, 0.0651 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O_9N_4$. Ber. C 47.03, H 3.95.
Gef. » 47.18, » 3.81.

Umlagerung in Methylphenylglykocollmethylester.

Das scharf getrocknete Dimethylphenylbetaïn schmolz bei kurzem Erhitzen im Oelbade auf 170—175° fast ohne Gasentwickelung vollständig und liess sich dann nicht wieder zur Krystallisation bringen.

Die verflüssigte Substanz wurde in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet und hierauf durch wiederholte Fractionirung im Vacuum gereinigt. Der Vorlauf der Destillation enthielt ein wenig Dimethylanilin, das durch sein Jodmethylat vom Schmp. 216° erkannt wurde. Die Hauptmenge destillirte constant unter 10 mm Druck bei 140—141° und bildete ein in Wasser fast unlösliches, mit Aether mischbares, neutral reagirendes Oel.

0.1277 g Sbst.: 0.3137 g CO_2, 0.0859 g H_2O

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 66.98, H 7.32.

Gef. » 67.00, » 7.54.

Dass in dem Product der Umlagerung der Methylester des Methylphenylglycins vorliegt, fanden wir bestätigt, als wir durch Addition von Jodmethyl an den Ester und Einwirkung von Silberoxyd[1]) daraus das ursprüngliche Betaïn zurückgewannen, das mittels des charakteristischen Pikrats sicher identificirt werden konnte.

Das Jodmethylat des Methylphenylglycinmethylesters bildet, ähnlich wie das von E. Wedekind[2]) beschriebene Aethylesterderivat, silberglänzende Blättchen, die sich in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer lösen und bei 98—99° schmelzen.

0.1057 g Sbst.: 0.0768 g AgJ.

$C_{11}H_{14}O_2NJ$. Ber. J 39.51. Gef. J 36.26.

---

68. Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer: Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gährung.

[Aus dem chem. Laborat. der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Buchner.)

Ueber den Mechanismus der Zuckerspaltung bei der alkoholischen Gährung fehlen bisher experimentell gestützte Anhaltspunkte. Die von Pasteur genauer studirte Bildung von Glycerin und Bernsteinsäure[3]) giebt darüber keinen Aufschluss, umsomehr, weil bei der zellfreien Gährung diese Producte, wenn überhaupt, so doch nur in äusserst geringer Menge auftreten[4]). Besonderer Anlass, auf weitere

[1]) In Widerspruch mit der citirten Veröffentlichung von Zimmermann giebt auch das Esterjodmethylat mit Silberoxyd die neutrale Lösung des Betaïns.

[2]) Ann. d. Chem. 318, 109 [1901].

[3]) Das Auftreten von Bernsteinsäure bei der alkoholischen Gährung wurde zuerst von Carl Schmidt beobachtet.

[4]) E. Buchner und R. Rapp, diese Berichte 34, 1529 [1901]; E. und H. Buchner und Martin Hahn, Die Zymasegährung, München 1903, 220.

Nebenproducte beim Zerfall des Zuckers zu fahnden, war auch dadurch gegeben, dass es bei den allerdings nur wenigen quantitativen Versuchen über zellfreie Gährung bisher niemals gelungen ist, sämmtlichen Zucker in Form von Alkohol und Kohlensäure wieder zu erhalten, sondern dass 13—16 pCt. sich dieser Zersetzung entzogen[1]).

Vor allem musste dabei an das Auftreten von Essigsäure gedacht werden, die sich nach Versuchen von Béchamp und von Duclaux in geringer Menge (0.05 pCt. vom Zucker) auch bei der gewöhnlichen Gährung vorfindet[2]), und an die Bildung von Milchsäure, welche vor Pasteur's Eingreifen als normales Gährungsproduct galt, durch letzteren Forscher aber allerdings bei der Gährung durch reine lebende Hefe nicht aufgefunden werden konnte. Dagegen hatte wieder F. B. Ahrens[3]) bei Zuckergährung mit Hefepresssaft das Vorkommen nicht flüchtiger Säure beobachtet und dieselbe, jedoch ohne nähere Identificirung, als Milchsäure in Rechnung gezogen. In der That ist es nunmehr gelungen, sowohl Essigsäure als Milchsäure bei der Zuckergährung durch Presssaft aus Bierunterhefe nachzuweisen[4]). Auf andere Producte als die erwähnten, ist vorläufig nicht geprüft worden.

Wir haben uns natürlich die Frage vorgelegt, ob die Bildung dieser Säuren nicht auf das Wachsthum lebender Bacterien im Presssaft zurückzuführen sei. Gegen eine solche Annahme spricht Folgendes: Der Presssaft war aus einer Bierhefe dargestellt, welche mikroskopisch keine Bacterien erkennen liess. Bei allen Versuchen wurde ferner 1 pCt. Toluol zugesetzt. Der so präparirte Presssaft blieb, abgesehen von einem Niederschlag, der unter dem Mikroskop keine Bacterien aufwies, sondern aus Eiweissgerinnsel bestand, auch bei längerem Stehen nach Beendigung der Versuche klar. Speciell spricht gegen die Annahme, lebende Milchsäurebacterien hätten die Resultate beeinflusst, dass in einigen Fällen auch durch Zusatz von 0.3 pCt. Milchsäure die Neubildung von solcher nicht verhindert wurde, obwohl doch die Milchsäurebacterien schon gegen geringe

[1]) Vergl. diese Berichte 31, 1805 [1898]; ferner »die Zymasegährung«, München 1903, 214.

[2]) Vergl. E. Kayser, die Hefe, deutsche Ausgabe von Meinecke, München 1898, 67.

[3]) Zeitschr. für angew. Chem. 1900, 483.

[4]) Die ersten Angaben mit sicherer Identificirung der Milchsäure stammen von J. Meisenheimer, Zeitschr. für physiol. Chem. 37, 526 [1903]. Einige Wochen später (31. März) ging uns ein Schreiben des Hrn. J. Stoklasa zu, in welchem ebenfalls auf die Milchsäurebildung bei der Gährung mit Zymase aus Pflanzen- und Thier-Organen hingewiesen wurde. Vergl. auch J. Stoklasa und F. Czerny, diese Berichte 36, 4068 [1903].

Mengen dieser Säure sehr empfindlich sind[1]) und 0.47 pCt. Milchsäure die Entwickelung von Bacillus Delbrücki, Bacillus lactis acidi und Bact. lactis acidi, die zu den stärksten Säurebildnern gehören, unterdrückt[2]); in den vorliegenden Fällen war aber ausserdem auch noch Toluol zugesetzt. Bei mehreren Versuchen verschwand ferner Milchsäure; die durch Bacterienthätigkeit daraus vielleicht entstehende Buttersäure war aber nicht nachzuweisen. Dass die Essigsäurebildung etwa durch Oxydation von Alkohol auf Kosten von Sauerstoff mit Hülfe von lebenden Essigsäurebacterien oder auch mittels Essigsäurebacterienoxydase[3]) erfolgt sei, wird durch den Mangel an dem nöthigen Sauerstoff ausgeschlossen, der in Folge Anwendung eines Schwefelsäuregährverschlusses selbst ohne Berücksichtigung der fortwährenden Kohlendioxydentwickelung nicht vorhanden war.

Milchsäure bei der zellfreien Gährung.

Die Milchsäure wurde in allen Fällen nach Entfernen der flüchtigen Säuren durch erschöpfendes Ausäthern der stark eingedampften und dann angesäuerten Lösung isolirt, in das lösliche Bleisalz übergeführt und schliesslich als Zinksalz gewogen. Die Resultate controlliren sich vielfach gegenseitig, sodass an der Zuverlässigkeit der Methode nicht zu zweifeln ist. Das Zinksalz wurde in zwei Fällen nochmals umkrystallisirt, ein Theil analysirt, ein anderer im Polarisationsapparat geprüft. Es erwies sich dabei als inactiv, womit seine Eigenschaften (Wassergehalt; die Fällung der wässrigen Lösung durch Alkohol ist amorph und wird erst später krystallinisch) übereinstimmen.

Die ersten Versuche wurden in der Weise angestellt, dass der Milchsäuregehalt zunächst des frischen Presssaftes bestimmt wurde, dann abermals nach viertägigem Stehen ohne oder mit Zuckerzusatz. Der allerdings geringe Milchsäuregehalt des frischen Saftes war bei zwei unter den ersten Versuchsreihen (No. I und III der Tabelle, s. S. 426) alsdann ohne Zuckerzusatz verschwunden, bei Zuckerzusatz gleich geblieben, bezw. auf das Doppelte gestiegen. Aus diesem Ergebniss schliessen wir vor allem, dass die gebildete Milchsäure mit dem Zusatz von Zucker bezw. dem Gährungsvorgang in Beziehung steht und nicht etwa aus den Eiweisskörpern des Saftes abgespalten wird[4]). Da in einer weiteren, zeitlich zwischen den genannten ge-

[1]) M. Hayduck, Chem. Centralblatt 1887, 1042.

[2]) W. Henneberg, Zeitschr. für Spiritusindustrie 1903, No. 22—31.

[3]) E. Buchner und J. Meisenheimer, diese Berichte 36, 634 [1903].

[4]) Eine solche Vermuthung hat J. Effront gelegentlich des fünften internationalen Congresses für angewandte Chemie geäussert (Chem. Zeitschr. 2, 578 [1903]).

legenen Versuchsreihe (No. II der Tab.) dieselben drei Parallelversuche alle nur Abwesenheit von Milchsäure ergaben, gingen wir nunmehr zu Milchsäurezusätzen über. Der erste derartige Versuch (No. IV), der im frischen Presssaft nur Spuren von Milchsäure aufwies, ergab nach viertägigem Stehen und Zusatz von 1.5 g inactiver Milchsäure zu 500 ccm Saft völliges Verschwinden derselben. Dagegen zeigte sich bei zwei weiteren Versuchsreihen (No. V und VI) keine Abnahme der zugesetzten Milchsäure, was man vielleicht noch dadurch erklären kann, dass die zugesetzten Mengen zu gross und daher schädlich waren. In die letzten zwei Monate fallen aber drei Versuchsreihen (No. VII, VIII und IX), bei welchen übereinstimmend, ob ohne oder mit Milchsäurezusatz, nach 4 Tagen Milchsäurebildung nachgewiesen werden konnte und jedesmal mit steigendem Milchsäurezusatz die Neubildung von solcher geringer wurde, wohl in Folge des schädigenden Einflusses der Säure.

Während also ohne Zuckerzusatz anfangs in den Hefepresssäften die vorhandene oder zugesetzte Milchsäure nach mehrtägigem Stehen verschwunden war, liess sich mit dem einige Monate später dargestellten Safte beim Lagern weder Zunahme noch Abnahme des Milchsäuregehaltes und endlich abermals einige Wochen hernach regelmässig Neubildung von Milchsäure constatiren. Wir machen dafür eine Veränderung der zur Herstellung des Presssaftes benutzten Hefe verantwortlich, worüber unten Näheres ausgeführt werden soll. Die zuletzt angewandten Presssäfte waren durch auffallend grosse Gährkraft ausgezeichnet.

Alle bisher erwähnten Versuche sind mit Presssaft aus Unterhefe der Berliner Schultheiss-Brauerei ausgeführt, für deren Ueberlassung wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen.

Nur zu unserer neuesten Versuchsreihe (No. X der Tabelle) kam Presssaft aus Münchener Unterhefe zur Anwendung, wobei sich jedoch ganz ähnliche Resultate ergaben wie bei den letzten drei Versuchsreihen mit Berliner Hefe, nämlich Milchsäurebildung beim Lagern.

In allen den Fällen, wo Milchsäurebildung ohne Zuckerzusatz beobachtet werden konnte, wird dieselbe vermuthlich auf Kosten des nicht unbeträchtlichen Glykogengehaltes des Hefepresssaftes erfolgen, der auch die Ursache des Phänomens der sogen. Selbstgährung des Saftes [1]) darstellt und der Menge nach vollkommen ausreicht, die beobachtete Milchsäurebildung zu erklären.

Als Hauptergebniss der bisherigen Forschungen betrachten wir den Nachweis, dass die Milchsäure bei der Spaltung des Zuckers eine grosse Rolle spielt und wahr-

[1]) E. Buchner, diese Berichte 33, 3314 [1900].

scheinlich als Zwischenproduct der alkoholischen Gährung auftritt. Vom Standpunkt des Chemikers aus ist eine solche Annahme von vornherein naheliegend. Bekanntlich entstehen aus Invertzucker bei der Behandlung mit Alkali schon bei 70° 30 pCt. Milchsäure, die als Carbonsäure des Aethylalkohols aufzufassen ist.

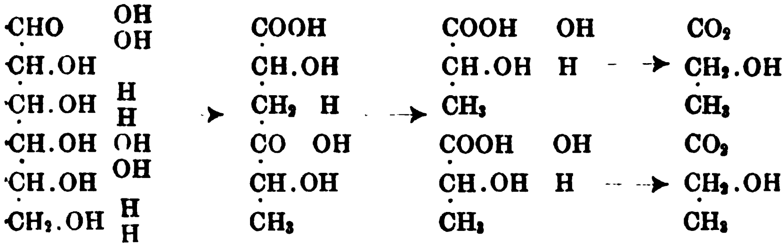
Der Zerfall des Traubenzuckers in Alkohol und Kohlendioxyd verläuft nach A. von Baeyer's Hypothese [1]) wahrscheinlich in zwei Phasen. In der Ersten tritt eine Verschiebung von Hydroxylgruppen unter Reduction der einen Kohlenstoffatome und unter Anhäufung von Sauerstoff an den anderen ein. Zu den länger bekannten Fällen von solchen Hydroxylwanderungen, z. B. dem Uebergang von Propylalkohol in Isopropylalkohol unter dem Einfluss von Schwefelsäure verschiedener Concentration und unter Bildung von Propylen als Zwischenproduct, sind in neuerer Zeit noch einige typische getreten. Dahin gehört der Uebergang von Glucose in andere Hexosen durch schwache Alkaliwirkung nach Lobry de Bruyn und van Ekenstein [2]) und insbesondere die Bildung von Oxalessigsäure aus Weinsäure unter Wasserabspaltung bei gewöhnlicher bezw. noch niedrigerer Temperatur nach A. Wohl und C. Oesterlin [3]), welche Autoren auch auf die Aehnlichkeit dieses Vorganges mit den Gährungserscheinungen hinweisen.

Nachdem »Accumulation des Sauerstoffs« stattgefunden hat, tritt nach von Baeyer Spaltung der Kohlenstoffkette ein, da, wo der Sauerstoff angehäuft ist; hierbei soll entweder das äussere Anhydrid der Aethylkohlensäure oder das äussere Anhydrid der Milchsäure entstehen können, entsprechend einerseits der alkoholischen Gährung, andererseits der Milchsäuregährung. Bei der Formulirung dieser Vorgänge bevorzugt von Baeyer eine Art von symmetrischer Verschiebung der Hydroxylgruppen, wobei Reduction der Endglieder der Kohlenstoffkette, Oxydation der mittelständigen Kohlenstoffatome unter Bildung von mehreren Ketogruppen erfolgen soll. Zwischen Letzteren trete dann vermuthlich die Spaltung ein. Man kann übrigens diese Spaltung des Zuckers unter Beibehaltung des Hauptprincipes von v. Baeyer's Hypothese verschiedentlich formuliren, und uns scheint eine Annahme wahrscheinlicher zu sein, die zuerst Meisenheimer geäussert hat, dass nämlich der Zerfall der Kohlenstoffkette mit der Säurespaltung der Acetessigsäure Aehnlichkeit haben dürfte. Als Zwischenproduct würde dann eine Dioxy-γ-ketonsäure zu betrachten sein, wobei für das hypothetische Auftreten einer Ketogruppe gerade in der γ-Stellung die verhältnissmässige glatte Bildung von Lävulinsäure

---

[1]) Diese Berichte 3, 73 [1870]. [2]) Diese Berichte 28, 3078 [1895].
[3]) Diese Berichte 34, 1139 [1901].

beim Kochen von Fruchtzucker mit verdünnten Säuren als Analogon herangezogen werden könnte:



Glucose + Hypothetisches Zwischenproduct + H_2O 2 Mol. Milchsäure.

Diese Formulirung vermeidet die unwahrscheinliche Reduction der endständigen Aldehydgruppe, wie sie die ältere Erklärung verlangt. Bei γ-Ketonsäuren ist allerdings eine Säurespaltung nicht bekannt; aber im vorliegenden Falle handelt es sich um eine Dioxy-γ-Ketonsäure, und die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen kann auf die Beständigkeit des Moleküls von grösstem Einfluss sein. Es soll natürlich versucht werden, noch weitere Zwischenproducte des Zuckerzerfalles, ausser der Milchsäure, zu fassen.

Das intermediäre Auftreten des letzteren Körpers wird auch durch Beobachtungen von E. Duclaux[1]) gestützt. Nach diesem Forscher zerfällt Glucose im Sonnenlicht bei Gegenwart von Kalilauge unter Bildung von Alkohol und Kohlendioxyd, eine höchst interessante Beobachtung, die wir bei einem eigenen Versuch im letzten Sommer — es waren 2.6 pCt. vom Gewicht der Glucose an Alkohol gebildet worden — bestätigt fanden. Verwendet man aber an Stelle von Kaliumhydroxyd Baryt- oder Kalk-Wasser, so entstehen nach den Angaben von Duclaux aus dem Zucker ohne Alkoholbildung 50 pCt. Milchsäure[2]). Für die Spaltung der Milchsäure dürfte demnach das stärkere Alkali nothwendig zu sein; Duclaux folgert weiter, dass bei der Zuckerspaltung im Sonnenlicht bei Gegenwart von allen Basen wahrscheinlich zuerst Milchsäure gebildet werde.

Es sei auch darauf hingewiesen, dass Duclaux bei obigen Versuchen aus Invertzucker inactive Milchsäure erthielt, wie wir bei der Gährung des Rohrzuckers durch Presssaft.

Die merkwürdigen Verschiedenheiten im Verhalten des Presssaftes, der bald das Verschwinden, bald die Bildung von Milchsäure bewirkt,

[1]) Annales de l'Institut National Agronomique 10 [1886]. Hr. Duclaux hatte die grosse Liebenswürdigkeit, uns einen Sonderabdruck aus dieser in Deutschland schwer zugänglichen Zeitschrift zur Verfügung zu stellen.

[2]) Ann. de l'Institut Pasteur 7, 751 [1893]; 10, 168 [1896].

scheint uns am einfachsten durch die Annahme erklärt zu werden, dass es sich um die Wirkung zweier verschiedenen Enzyme handelt, von welchen das Eine den Zucker in Milchsäure spaltet, während das Andere die Zersetzung in Alkohol und Kohlendioxyd bewirkt. Sind beide Enzyme im Ueberschuss vorhanden oder werden beide stetig von neuem gebildet, so lassen sich nur die Endproducte der Zuckerspaltung fassen. Dieser Fall liegt bei der Gährung mit lebender Hefe vor, bei welcher übrigens auch noch Zwischenproducte durch die Ernährungsvorgänge verschwinden können. Ist dagegen die Neubildung der Enzyme ausgeschlossen, wie es für den zellfreien Presssaft zutrifft, so hängt es nur von dem physiologischen Zustand der angewandten Hefe ab, ob beide Enzyme in genügender Menge vorhanden sind. Dass der Enzymgehalt der Hefe je nach der Lebensperiode und den Ernährungsbedingungen wechselt, hat sich zum ersten Male bei den Untersuchungen über die Zymase ergeben[1]), und es ist nicht ausgeschlossen, dass der sogenannte physiologische Zustand überhaupt nichts anderes bedeutet als den jeweiligen Gehalt an Enzymen, bezw. die Fähigkeit zur Bildung von solchen[2]). Wenn die Annahme von zwei verschiedenen Gährungsenzymen in der Bierhefe richtig ist, würde das Milchsäure bildende Enzym vielleicht dem analogen Agens der Milchsäurebacillen nahestehen; letztere Organismen würden aber im Gegensatz zur Bierhefe kein die Milchsäure spaltendes Enzym produciren können.

Die Ansicht, dass der Glucosezerfall bei der alkoholischen Gährung vielleicht nicht die Wirkung nur eines Enzymes sei, ist schon verschiedentlich geäussert worden[3]). Auf Grund experimenteller Anhaltspunkte erfolgte die erste Andeutung darüber aber von unserer Seite gelegentlich des 5. internationalen Congresses für angewandte Chemie[4]). Wir beabsichtigen, die Hypothese eingehend zu prüfen, unter anderem auch auf physikalisch-chemischem Wege, da, ihre Richtigkeit vorausgesetzt, der Vorgang der Zuckerspaltung bei der alkoholischen Gährung keine einfache monomolekulare Reaction wäre. Aus neuester Zeit liegen zwei Untersuchungen vor, die hier herangezogen werden könnten; da aber die eine, von J. H. Aberson[5]), mit lebender Hefe ausgeführt ist, die andere, von R. O. Herzog[6]), mit Aceton-Dauerhefe, halten wir es für nöthig, auch noch den Presssaft in Untersuchung zu ziehen.

---

[1]) E. Buchner, diese Berichte 31, 573 [1898].

[2]) Vergl. M. Delbrück, Wochenschr. für Brauerei 20, 461 [1903].

[3]) R. Neumeister, diese Berichte 30, 2964 [1897]; W. Pfeffer, Verhandl. der Ges. deutscher Naturforscher und Aerzte 1899. II. 1, 210.

[4]) Chemiker-Zeitung, Cöthen, 27, 570 [1903].

[5]) Rec. trav. chim. 22, 78 [1903].

[6]) Zeitschr. für physiolog. Chem. 37, 149 [1902].

In Beziehung zu unserer Frage scheint noch die Annahme von Nencki zu stehen, dass bei der Verbrennung des Zuckers im Thierkörper Milchsäure als Zwischenproduct auftritt und den Diabetikern nur die Fähigkeit fehlt, den Traubenzucker in Milchsäure zu spalten[5]).

Essigsäurebildung bei der zellfreien Gährung.

Zur Bestimmung der Essigsäure destillirten wir den Presssaft vor der Isolirung der Milchsäure, ohne anzusäuern, mit Wasserdampf bis zur neutralen Reaction. Es ist denkbar, dass sich geringe Mengen flüchtiger Säuren dem Nachweis in Folge Anwesenheit von Phosphaten entzogen haben. Wir glaubten aber auf Ansäuern mit Rücksicht auf die mögliche Zersetzung von Eiweissstoffen verzichten zu müssen.

Das Destillat wurde zur Trennung von gelöster Kohlensäure mit Baryumcarbonat gekocht, stark eingedampft, filtrirt, mit Phosphorsäure angesäuert und abermals mit Wasserdampf destillirt. Das Uebergegangene wurde titrirt. In zwei Fällen wurde das Destillat mit Silbercarbonat gekocht, wobei geringe Silberausscheidung eintrat, vielleicht in Folge Anwesenheit von etwas Ameisensäure[6]). Das in Lösung gegangene Salz zeigte die Eigenschaften des essigsauren Silbers und gab bei den Analysen um ein halbes Procent zu niedrige Silberzahlen; wahrscheinlich in Folge Anwesenheit höherer Fettsäuren, die sich schon bei der Wasserdampfdestillation in Form einer Trübung bemerkbar gemacht hatten und auf Verseifung irgend welcher Hefefette zurückzuführen sein dürften.

Der Essigsäuregehalt des frischen Saftes schwankte zwischen 0.004 und 0.010 pCt. Nach viertägigem Stehen bei 15—22° ohne Zuckerzusatz war derselbe auf 0.03—0.04, mit Zuckerzusatz aber auf 0.08—0.29 pCt. gestiegen. Es ist vielleicht zu erwähnen, dass die Hefepresssäfte, welche Milchsäure vergohren, übereinstimmend ziemlich viel Essigsäure lieferten, diejenigen, welche reichlich Milchsäure bildeten, dagegen viel weniger. Es soll vorläufig keine Ansicht, wie die Bildung der Essigsäure etwa zu erklären sei, geäussert werden.

Experimentelles.

Der aus Bierunterhefe in üblicher Weise hergestellte und sorgfältig durchgemischte Presssaft wurde unter Zusatz von 1 pCt. Toluol

---

5) Vergl. M. Hahn, Nekrolog von Nencki, diese Berichte 35, 4511 [1902].

6) Die Bildung von Ameisensäure bei Gährung durch lebende Hefe unter besonderen Umständen wurde kürzlich von P. Thomas nachgewiesen. Compt. rend. 136, 1015 [1903].

für die Versuche meist in Erlenmeyer-Kolben mit Schwefelsäuregährverschluss aufgestellt. Bezüglich des in einigen Fällen erfolgten Zusatzes von Milchsäure mag bemerkt sein, dass dabei Vorsicht nöthig ist, weil sonst im Presssaft Fällungen eintreten. Wir verwendeten eine dreiprocentige Lösung, und gaben sie tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln zu. Nach Beendigung der Versuche wurde mit Wasserdampf so lange destillirt, bis die übergehenden Tropfen neutral reagirten. Das Destillat (2—8 L) wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und zur Vertreibung der Kohlensäure längere Zeit gekocht. Nach dem Abfiltriren des Ungelösten wurde stark eingedampft, mit Phosphorsäure angesäuert, die flüchtige Säure wiederum mit Wasserdampf übergetrieben und das Destillat mit $^{n}/_{2}$-Natronlauge titrirt.

Nachdem der Rückstand der Wasserdampfdestillation durch ein Faltenfilter von den ausgeschiedenen Eiweissstoffen abfiltrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen und das hellbraune Filtrat stark eingedampft worden war, wurde der hinterbleibende Syrup mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser in einen Scheidetrichter gespült und wiederholt mit viel Aether ausgeschüttelt. Die dabei meist auftretende, sehr heftige Emulsion musste durch Zusatz von Alkohol beseitigt werden. In den ersten Versuchen, bei welchen je 800 ccm Saft zur Verwendung gelangten, wurde 14—15 Mal mit je 1—$1^{1}/_{2}$ L Aether durchgeschüttelt; dabei zeigte sich jedoch, dass die letzten Auszüge keine Milchsäure mehr enthielten; sechs- bis acht-maliges Durchschütteln genügte, um alle Milchsäure in den Aether zu bringen. Die vereinigten Aetherauszüge, mit entwässertem Natriumsulfat oberflächlich getrocknet und durch ein Faltenfilter gegossen, hinterliessen beim Abdestilliren einen bräunlichen Rückstand. Die durch Kochen mit Bleicarbonat hergestellte und filtrirte Lösung des Bleisalzes wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs hinterblieb eine klare, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche siedend heiss mit Zinkcarbonat versetzt, vom Ueberschuss des Letzteren abfiltrirt und auf dem Wasserbade stark eingeengt wurde. Die Krystallisation des Zinksalzes beförderte man durch Zugabe von Alkohol, wobei jedoch grosse Vorsicht nöthig ist, da sonst das Zinklactat amorph ausfällt und ausserdem andere Substanzen mitgerissen werden. Nach beendeter Abscheidung wurde das Salz abgesaugt und mit schwach verdünntem Alkohol ausgewaschen. Die Mutterlauge, nochmals in ähnlicher Weise behandelt, lieferte aber nur in wenigen Fällen noch geringe Mengen des Salzes, die mit der ersten Krystallisation vereinigt wurden. Das so gewonnene Zinklactat bildete ein weisses bis gelblich-weisses Pulver oder Nadeln; die unten gegebenen Zahlen sind auf dieses Product berechnet.

Milchsäure und Essigsäure bei der Gährung mit Hefepresssaft.

Nummer des Versuches	Datum	Presssaft	Versuchsdauer	Zusatz von Rohrzucker	Zusatz von Milchsäure	Nach dem Versuche gefunden: Milchsäure			Essigsäure		
		ccm	Tage	g	g	g	pCt.	Zunahme[1]) pCt.	g	pCt.	Zunahme pCt.
I. 1.	2. 5. 03	800	0	—	—	1.5	0.19	—	Spur	0	—
2.		800	4	—	—	0	0	— 0.19	0.31	0.04	0.04
3.		800	4	80	—	1.5	0.19	0	1.53	0.19	0.19
II. 1.	22. 7. 03	800	0	—	—	0	0	—	0.05	0.01	—
2.		800	4	—	—	0	0	0	0.34	0.04	0.03
3.		800	4	80	—	0	0	0	2.30	0.29	0.28
III. 1.	7. 10. 03	800	0	—	—	0.84	0.11	—	0.03	0.00	—
2.		800	4	—	—	0	0	— 0.11	0.24	0.03	0.03
3.		800	4	80	—	1.80	0.23	+ 0.12	2.28	0.29	0.29
IV. 1.	21. 10. 03	500	0	—	—	Spur	0	—	nicht geprüft		
2.		500	6	—	1.5	0	0	— 0.30	»		»
V. 1.	4. 11. 03	300	0	—	—	0.24	0.08	—	»		»
2.		300	4	—	0.99	1.20	0.40	— 0.01	»		»
3.		300	4	—	0.99[2])	0.99	0.33	— 0.08	»		»
VI. 1.	26. 11. 03	200	0	—	—	0	0	—	»		»
2.		250	4	—	0.73	0.72	0.29	0	»		»
VII. 1.	5. 12. 03	200	0	—	—	0.05	0.03	—	»		»
2.		200	4	—	—	0.85	0.43	+ 0.40	»		»
3.		200	4	—	0.31	0.96	0.48	+ 0.30	»		»
4.		200	4	—	0.61	1.18	0.59	+ 0.26	»		»
VIII. 1.	16. 12. 03	200	0	—	—	0	0	—	»		»
2.		200	4	—	0.3	0.57	0.29	+ 0.14	»		»
3.		200	4	—	0.6	0.85	0.43	+ 0.13	»		»
4.		200	4	20	—	0.34	0.17	+ 0.17	»		»
IX. 1.	6. 1. 04	250	0	—	—	0.34	0.14	—	0.02	0.01	—
2.		250	4	—	—	0.91	0.36	+ 0.23	0.11	0.04	0.03
3.		250	4½	—	0.38	0.98	0.40	+ 0.11	0.12	0.05	0.04
4.		250	5	—	0.75	1.33	0.53	+ 0.09	0.10	0.04	0.03
5.		250	5½	25	—	0.63	0.25	+ 0.11	0.21	0.08	0.07
X. 1.	15. 1. 04	250	0	—	—	0.30	0.12	—	nicht geprüft		
2.		250	4	—	0.38	1.07	0.43	0.16	»		»

I. (2. 5. 03): 1) 800 ccm Presssaft, sofort verarbeitet, enthielten Spuren von Essigsäure und 1.5 g Milchsäure. 2) 800 ccm Saft, 8 ccm Toluol, 4 Tage bei Zimmertemperatur, Watteverschluss. Gef. Essigsäure 0.31 g, Milchsäure keine. 3) 800 ccm Saft, 80 g Rohrzucker, 8 ccm Toluol, 4 Tage bei Zimmertemperatur, Watteverschluss. Gef. Essigsäure 1.53 g, Milchsäure 1.5 g.

---

[1]) bezw. Abnahme.

[2]) Nach Beendigung des Versuches zugesetzt (Controllversuch).

Die in 3) gewonnene flüchtige Säure wurde in das Silbersalz übergeführt und Letzteres durch zweimaliges Krystallisiren aus Wasser gereinigt. Farblose Nadeln.

0.1914 g Sbst.: 0.1228 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.7. Gef. Ag 64.2.

Die aus den Versuchen 1) und 3) isolirten Zinksalze wurden vereinigt und zwei Mal aus Wasser umkrystallisirt. Schön ausgebildete, farblose Nadeln. Das lufttrockne Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.3608 g Sbst.: 0.1008 g ZnO.

$(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$. Ber. Zn 22.0. Gef. Zn 22.4.

II. (22. 7. 03): 1) 800 ccm Saft, frisch verarbeitet, ergaben 0.05 g Essigsäure und keine Milchsäure. 2) 800 ccm Saft, 8 ccm Toluol, 4 Tage bei Zimmertemperatur, Watteverschluss. Gef. 0.34 g Essigsäure, keine Milchsäure. 3) 800 ccm Saft, 80 g Rohrzucker, 8 ccm Toluol, 4 Tage bei Zimmertemperatur, Watteverschluss. Gef. 2.30 g Essigsäure, keine Milchsäure.

III. (7. 10. 03): 1) 800 ccm Saft, frisch verarbeitet, ergaben 0.03 g Essigsäure und 0.84 g Milchsäure. Beim Eindampfen der Zinklactatlösung schied sich merkwürdiger Weise eine beträchtliche Menge von in Wasser ganz unlöslichem Zinkphosphat (Molybdänsäurereaction) aus (vergl. auch IV, 1). Das Auftreten dieses Salzes dürfte wohl so zu erklären sein, dass dem eingedampften Saft durch den Aether eine organische Phosphorsäureverbindung entzogen wird, welche ein lösliches Blei- und Zink-Salz bildet, bei längerem Kochen mit Wasser aber unter Abspaltung von Phosphorsäure zerfällt. 2) 800 ccm Saft, 8 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. In diesem und allen folgenden Versuchen war der Kolben durch ein Schwefelsäuregährventil verschlossen. Gef. 0.24 g Essigsäure und keine Milchsäure. 3) 800 ccm Presssaft, 80 g Rohrzucker, 8 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef. 2.28 g Essigsäure, 1.8 g Milchsäure.

Die Essigsäure wurde durch Kochen mit Silbercarbonat, wobei geringe Silberreduction eintrat, in das Silbersalz übergeführt; es wurden so 5.83 g ein Mal aus Wasser krystallisirtes Salz erhalten (ber. auf 2.28 g : 6.29 g). Dasselbe wurde durch nochmalige Krystallisation gereinigt und ergab alsdann bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1908 g Sbst.: 0.1223 g Ag.

$C_2H_3O_2Ag$. Ber. Ag 64.7. Gef. Ag 64.1.

Das aus 1) und 3) isolirte Zinklactat wurde gleichfalls durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und dann in prachtvollen, farblosen Nadeln erhalten.

0.1816 g Sbst.: 0.0498 g ZnO.

$(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$. Ber. Zn 22.0. Gef. Zn 22.0.

Die wässrige Lösung des Salzes drehte, im Polarimeter untersucht, die Ebene des polarisirten Lichtes nicht.

IV. (21. 10. 03): 1) 500 ccm Saft, frisch verarbeitet, ergaben nur Spuren von Milchsäure. Dagegen schieden sich beim Eindampfen der Zinksalzlösung reichliche Mengen von Zinkphosphat aus (vergl. III, 1). 2) 500 ccm Saft, 50 ccm 3-proc. Milchsäurelösung (enthaltend 1.5 g Milchsäure), 5 ccm Toluol, 6 Tage bei 22°. Gef. keine Milchsäure.

V. (4. 11. 03): 1) 300 ccm Saft, frisch verarbeitet, enthielten 0.24 g Milchsäure. 2) 300 ccm Saft, 30 ccm 3.3-proc. Milchsäurelösung (= 0.99 g Säure), 4 Tage bei 22°, 3 ccm Toluol. Gef. 1.20 g Milchsäure. 3) 300 ccm Saft, 3 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Alsdann mit 30 ccm 3.3-proc. Milchsäurelösung (= 0.99 g Säure) versetzt (zur Controlle). Gef. 0.99 g Milchsäure.

VI. (26. 11. 03): 1) 200 ccm Saft, frisch verarbeitet, enthielten keine Milchsäure. 2) 250 ccm Saft, 2.5 ccm Toluol, 25 ccm 2.9-procentige Milchsäurelösung (= 0.73 g Säure), 4 Tage bei 22°. Gef. 0.72 g Milchsäure.

VII. (5. 12. 03): Bei dieser, sowie allen folgenden Versuchsreihen wurden die Gährkraft des frischen Saftes, sowie die Selbstgährung bestimmt. 20 ccm Saft lieferten mit 8 g Rohrzucker und 0.2 ccm Toluol in 4 Tagen bei 22° im Durchschnitt von 2 Versuchen 1.97 g CO_2; 50 ccm Saft mit 0.5 ccm Toluol ohne Zuckerzusatz in 4 Tagen bei 22°: 0.47 g CO_2 (im Durchschnitt von 2 Versuchen). 1) 200 ccm Saft, frisch verarbeitet, enthielten 0.05 g Milchsäure. 2) 200 ccm Saft, 2 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef. 0.85 g Milchsäure. 3) 200 ccm Saft, 2 ccm Toluol, 10 ccm 3.06-procentige Milchsäurelösung (= 0.31 g Säure), 4 Tage bei 22°. Gef. 0.96 g Milchsäure. 4) 200 ccm Saft, 20 ccm 3-procentige Milchsäurelösung (= 0.61 g Säure), 2 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef. 1.18 g Milchsäure.

VIII. (16. 12. 03): Gährkraft (20 ccm): 1.56 g CO_2; Selbstgährung (50 ccm): 0.10 g CO_2. 1) 200 ccm Saft, frisch verarbeitet, ergaben keine Milchsäure. (Dieser Versuch wurde zwei Mal mit dem gleichen Resultate durchgeführt). 2) 200 ccm Saft, 10 ccm 3-procentige Milchsäurelösung (= 0.3 g Milchsäure), 2 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef. 0.57 g Milchsäure. 3) 200 ccm Saft, 20 ccm 3-procentige Milchsäurelösung (= 0.6 g Säure), 2 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef. 0.85 g Milchsäure. 4) 200 ccm Saft, 20 g Rohrzucker, 2 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef. 0.34 g Milchsäure.

IX. (6. 1. 04): Gährkraft (20 ccm): 1.70 g CO_2: Selbstgährung (50 ccm): 0.15 g CO_2. 1) 250 ccm Saft, frisch verarbeitet, enthielten 0.02 g Essigsäure und 0.34 g Milchsäure. 2) 250 ccm Saft, 2.5 ccm Toluol, 4 Tage bei 22°. Gef. 0.11 g Essigsäure und 0.91 g Milchsäure. 3) 250 ccm Saft, 2.5 ccm Toluol, 12.5 ccm 3-procentige Milchsäurelösung (= 0.375 g Säure), $4^1/_2$ Tage bei 22°. Gef. 0.12 g Essigsäure, 0.98 g Milchsäure. 4) 250 ccm Saft, 2.5 ccm Toluol, 25 ccm 3-procentige Milchsäurelösung (= 0.75 g Säure), 5 Tage bei 22°. Gef. 0.10 g Essigsäure, 1.33 g Milchsäure. 5) 250 ccm Saft, 2.5 ccm Toluol, 25 g Rohrzucker, $5^1/_2$ Tage bei 22°. Gef. 0.21 g Essigsäure, 0.63 g Milchsäure.

X. (15. 1. 04): Gährkraft (20 ccm): 2.31 g CO_2; Selbstgährung (50 ccm): 0.26 g CO_2. Die Versuche wurden mit Presssaft aus Münchener Unterhefe angestellt. 1) 250 ccm Saft, frisch verarbeitet, enthielten 0.3 g Milchsäure. 2) 250 ccm Saft, 2.5 ccm Toluol, 12.5 ccm 3-procentiger Milchsäurelösung (= 0.375 g Säure), 4 Tage bei 22°. Gef. 1.07 g Milchsäure.

69. A. Wohl: Ueber die Berechnung der Verbrennungsanalysen von Gasen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Für die quantitative Analyse eines Gemenges brennbarer Gase wird nach dem Vorgange R. Bunsen's das Verfahren angewendet, das Gasgemisch mit überschüssiger Luft oder überschüssigem Sauerstoff zu verbrennen, wobei n messbare Veränderungen, z. B. Contraction, Sauerstoffverbrauch etc., n Bestimmungsstücke liefern, aus denen sich unter Heranziehung der angewendeten Gasmenge (n+1) Bestandtheile rechnungsmässig ableiten lassen. Wird das gleiche Verfahren auf ein reines brennbares Gas bekannter Zusammensetzung angewendet, so liefern n messbare Veränderungen ebensoviel von einander unabhängige experimentelle Werthe, an deren Uebereinstimmung die Richtigkeit der experimentellen Methode wie der Berechnung geprüft wird. Die grundlegenden Gleichungen dieser Rechnung, die sich aus dem Gay-Lussac'schen Volumgesetz bezw. der Avogadro'schen Regel ergeben, sind in Bunsen's »Gasometrischen Methoden« S. 65 ff. entwickelt worden und in alle Abhandlungen und Lehrbücher unverändert übergegangen; es scheint im Hinblick auf die Autorität des Urhebers auch niemals ein Zweifel darüber entstanden zu sein, ob die Voraussetzungen der Rechnung für die Grenzen der Genauigkeit, die mit den heutigen apparativen Mitteln erreichbar sind, in allen Fällen zutreffen oder nicht.

Die von Bunsen mitgetheilten Bestimmungen an reinen Gasen geben über diese Frage keinen Aufschluss. Die Fehlergrenze, die er als zulässig annimmt, ist ziemlich hoch, ungemein viel höher jedenfalls, als es der sehr verbreiteten Meinung von der besonderen Genauigkeit dieser Analysen entspricht. Die Sachlage tritt besonders deutlich hervor, wenn man die angeführten Zahlen auf 100 pCt. angewendetes Gas umrechnet.

S. 58	Methyloxyd C_2H_6O gef. $C_{2.05}H_{6.26}O_{9.68}$ (Mittel aus 2 Best.)			Abweichung	1.3 0.56	pCt. C » H
S. 134	8.64 ccm enthält scheinbar	0.14 ccm	Acetylen = 1.6 pCt.	»	1.6	»
S. 213	angewendet zur Bestimmung	20.01 ccm	Methan			
	gefunden aus der Kohlensäure	20.32 »	= 101.6 pCt.	»	1.6	»
	» » » Contraction	20.59 »	= 103 »	»	3.0	»
S. 214	angewendet zur Bestimmung	22.32 »	Methan			
	gefunden aus der Kohlensäure	22.25 »	= 99.70 »	»	0.30	»
	» » » Contraction	22.11 »	= 99.06 »	»	0.94	»

S. 303	angewendet zur Bestimmung	32.0	ccm	Methan				
	gefunden aus der Kohlensäure	32.3	»	= 101	pCt.	Abweichg.	1.0	pCt.
	» » dem Sauerstoffverbrauch	32.95	»	= 103	»	»	3.0	»
S. 216	angewendet zur Bestimmung	14.0	»	Aethan				
	gefunden aus der Kohlensäure	13.66	»	= 97.5	»	»	2.5	»
	» » » Contraction	13.42	»	= 95.9	»	»	4.1	»
S. 218	angewendet zur Bestimmung	8.64	»	Aethylen				
	gefunden aus der Kohlensäure	8.65	»	= 100.17	»	»	0.17	»
	» » » Contraction	8.61	»	= 99.7	»	»	0.3	»

Für reines Kohlenoxyd sind Bestimmungen nach der Verbrennungsmethode von Bunsen nicht angeführt. Spätere Autoren haben sich bei der Prüfung neuer apparativer Methoden, soweit nicht überhaupt Gasgemenge verwendet wurden, im allgemeinen damit begnügt, reinen Wasserstoff zu verbrennen, wobei der Grad der Uebereinstimmung der Zahlen für Contraction und Sauerstoffverbrauch untereinander und mit der angewendeten Gasmenge die gewünschte Controlle lieferte. Für reine, kohlenstoffhaltige Gase, bei denen als weitere Controlle noch die Zahl für die entstandene Kohlensäuremenge hinzu kommt, liegen exacte Untersuchungen dieser Art nicht vor. Nur Dennis und Hopkins[1]) haben 1898 Versuche über die Verbrennung von reinem Kohlenoxyd mit überschüssigem Sauerstoff mitgetheilt, bei denen aber der Sauerstoffverbrauch nicht berücksichtigt worden ist; auf die Beweiskraft dieser Arbeit wird weiter unten noch eingegangen werden.

In der nächstfolgenden Abhandlung ist ein Verfahren beschrieben worden, mittels Druckmessungen in Gaskolben rasch und genau vollständige gasometrische Bestimmungen mit Einschluss der Verbrennungsanalyse auszuführen. Zur Prüfung der Methode für den letztgenannten Zweck diente zunächst auch die Verbrennung von reinem Wasserstoff. Dabei ergaben sich sehr gut stimmende Werthe, und es wurde festgestellt, dass die Verbrennung beim Durchsaugen durch die Platincapillare in weniger als einer Minute vollständig war. Um das Verfahren dann an kohlenstoffhaltigen Gasen zu prüfen, wurden die Versuche mit reinem Kohlenoxyd weitergeführt. Hierbei zeigte sich aber, dass auch nach Beseitigung aller erkennbaren Fehlerquellen, aus der Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser, der Absorption an feuchten Glaswänden etc., immer noch bei ein- und derselben Analyse erheblich untereinander abweichende Zahlen erhalten wurden, im Mittel etwa für 100 pCt. angewandtes Kohlenoxyd aus dem verbrauchten Sauerstoff 99.8 pCt., aus der gebildeten Kohlensäure 99.1 pCt. und aus der Contraction 101.0 pCt. Das bedeutete also, dass der Sauer-

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 19, 179.

stoffverbrauch innerhalb der unvermeidlichen Fehlergrenzen richtig gefunden wurde, dass die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäuremenge zu klein and die Contraction zu gross war. Dabei erwies die Feststellung des Enddruckes, dass das Gas durch Alkali und Pyrogallol ganz absorbirt wurde, die Verbrennung also vollständig verlaufen war. Der unerwartete Befund hat sich als Folge der Ungenauigkeit der üblichen Art der Berechnung aufgeklärt.

In der folgenden Tabelle, entnommen aus Nernst, Theor. Chem., II. Aufl. S. 44, sind die Molekularvolumina einiger Gase zusammengestellt unter Hinzufügung des Mol.-Vol. der Kohlensäure, berechnet nach den neuesten Angaben von Rayleigh[1]); in der letzten Spalte sind ausserdem zur besseren Uebersicht die Mol.-Vol. bezogen auf Sauerstoff als Einheit angeführt.

	M	$D_{H_2O=1}$	$\frac{M}{D}$	Mol.-Vol. O = 1
H_2	2.016	0.00008988	22.43	1.0017
O_2	32.00	0.0014291	22.39	1.0000
CO	28.003	0.0012507	22.39	1.0000
CH_4	16.035	0.0071464	22.44	1.0020
CO_2	44.003	0.001977	22.26	0.99393

Man sieht, dass für gasometrische Beziehungen zwischen Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Methan die Avogadro'sche Regel als allenfalls genau gelten darf, da die Abweichungen 0.2 pCt. nicht übersteigen, dass die gleiche Voraussetzung aber für die bei allen Verbrennungen kohlenstoffhaltiger Gase entstehende Kohlensäure zu erheblichen Fehlern führen muss, da hier die Differenz der Molekularvolumina bezogen auf Kohlenoxyd 0.6 pCt., bezogen auf Methan 0.8 pCt. beträgt.

Ausser der Hauptcontraction bei der Verbrennung, welche die Avogadro'sche Regel fordert, tritt also bei Verbrennung von Kohlenoxyd noch eine weitere Contraction um 0.6 pCt. des vorhandenen Kohlensäurevolumens auf; wenn man demnach aus der gefundenen Contraction, wie üblich, auf Kohlenoxyd schliesst, so fällt dieser Werth um $2 \times 0.6 = 1.2$ pCt. zu hoch aus, weil die Contraction die Hälfte des gesuchten Gases ausmacht. Ebenso ist es für die richtige Berechnung von Kohlenoxyd aus dem absorptiometrisch bestimmten Kohlensäurevolumen nöthig, nicht die direct gefundene Zahl in Rechnung zu stellen, sondern einen um 0.6 pCt. erhöhten Werth.

Dennis und Hopkins hatten, indem sie, wie üblich, der Rechnung die Avogadro'sche Regel zu Grunde legten, für die Procente

[1]) Proc. Roy. Soc. 62, 204 (Chem. Centralblatt 1898 I, 431),
$1.52909 \times 0.001293 = 0.001977$.

CO aus der Contraction und die Procente CO aus der Kohlensäure sehr naheliegende Werthe gefunden; die Differenzen betragen (l. c. S. 187) 0.1, 0.1, 0.3, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.3 pCt. Da es keinem Zweifel unterliegt, dass bei der von **Dennis** und **Hopkins** angewendeten Berechnung richtig ausgeführten Analyse eine Differenz von etwa 1.8 pCt. zwischen beiden Werthen ergeben müssen, so bleibt nur der Schluss, dass die mitgetheilten Analysen nicht richtig sind; die Erklärung dafür dürfte wohl in der Angabe auf S. 185 zu suchen sein, dass »weder für die geringen Temperaturschwankungen noch für eine etwaige Aenderung des Barometerstandes während des Versuches Correcturen angebracht« sind.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich die eigentlich ganz selbstverständliche, allgemeine Forderung, dass, so weit Gase in Betracht kommen, die der **Avogadro**'schen Regel nicht streng gehorchen, Volumengleichungen nur unter Berücksichtigung des experimentell gefundenen, wirklichen Molekularvolumens aufgestellt werden dürfen. Das wäre also, wenn man mit K die Contraction, mit CO_2 die gebildete Kohlensäure, mit O den verbrauchten Sauerstoff bezeichnet, im vorliegenden Falle für:

1. Wasserstoff.

$$2H_2 + O_2 = H_2O$$
$$2.0034 \quad 1 \rightarrow 0$$

$$H = \frac{2.0034}{3.0034} K = 0.6670 \text{ statt } {}^2/_3 \, K,$$
Diff. 0.0003 K, rot. 0 pCt.

$$H = \frac{2.0034}{1} O = 2.0034 \text{ statt } 2\,O,$$
Diff. 0.0034 O, rot. +0.2 pCt.

2. Kohlenoxyd.

$$CO + O = 2CO_2$$
$$2 + 1 \rightarrow 2 \times 0.99393$$

$$CO = \frac{2}{1.01214} K = 1.9760 \text{ statt } 2\,K,$$
Diff. −0.025 K, rot. −1.2 pCt.

$$CO = \frac{2}{1.98786} CO_2 = 1.0061 \text{ statt } 1\,CO_2,$$
Diff. +0.006 CO_2, rot. +0.6 pCt.

$$CO = 2\,O$$ Diff. rot. 0 pCt.

3. Methan.

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$
$$1.00205 + 2 \rightarrow 0.99393$$

$$CH_4 = \frac{1.00205}{2.00810} K = 0.4990 \text{ statt } {}^1/_2 \, K,$$
Diff. −0.001 K, rot. 0 pCt.

$$CH_4 = \frac{1.00205}{0.99393} CO_2 = 1.0082 \text{ statt } 1\,CO_2,$$
Diff. +0.008 CO_2, rot. +0.8 pCt.

$$CH_4 = \frac{1.00205}{2} O = 0.5010 \text{ statt } {}^1/_2 \, O,$$
Diff. +0.001 O, rot. 0 pCt.

Bei der Ableitung der Werthe für Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan aus den Daten einer gemeinsamen Verbrennung findet eine theilweise Compensation der Abweichungen von der Avogadro'schen Regel statt, und darauf ist es wohl zurückzuführen, dass die für reine kohlenstoffhaltige Gase nicht unbeträchtliche Fehlerquelle bisher der Aufmerksamkeit entgangen ist.

Als genaue Gleichung ergiebt sich aus den oben abgeleiteten Grundgleichungen:

$$H = 1.0005\ K - 1.0017\ O - 0.0060\ CO_2$$
$$CO = 0.3329\ K - \quad O - 1.3394\ CO_2$$
$$CH_4 = 0.3336\ K + 1.0020\ O - 0.3340\ CO_2.$$

Für Leuchtgas mittlerer Zusammensetzung werden durch Anwendung der üblichen Formeln die Prozentzahlen für Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan um etwa 0.25, 0.2 und 0.1 geändert. Um aber die Rechnung unter Beibehaltung der gewöhnten Form der Gleichungen im wesentlichen genau auszuführen, braucht man nur den Werth für Wasserstoff um 0.006 CO_2 zu vermindern, und den Werth für Kohlenoxyd um den gleichen Betrag zu erhöhen, man hat dann also:

$$H = K - O - 0.006\ CO_2$$
$$CO = {}^1/_3K - O + {}^3/_4CO_2 + 0.006\ CO_2$$
$$CH_4 = - {}^1/_3K + O - {}^1/_3CO_2.$$

Die Zulässigkeit dieser einfachen Formeln ergiebt sich aus dem Vergleich mit den oben angeführten genauen Gleichungen.

Die experimentellen Versuche, auf die im Vorstehenden Bezug genommen ist, sind von Hrn. cand. chem. Eickmann bearbeitet worden.

---

70. A. Wohl: Vollständige Gasanalyse mittels Druckmessungen.

(7. Mittheilung über gasometrische Bestimmungen in Gaskolben[1].)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Das allgemeine Verfahren der vollständigen Gasanalyse beruht bekanntlich darauf, nacheinander Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff und Kohlenoxyd durch Absorption zu bestimmen und danach Wasserstoff und Methan im Gasreste durch fractionirte Verbrennung. Die Menge der einzelnen Bestandtheile ergiebt sich aus der

---

[1]) Vergl. diese Berichte 35, 3485, 3493 [1902]; 36, 674, 676, 1412, 1417 [1903].

jedesmaligen Volumenverminderung; werden, wie üblich, 100 ccm Gas bei Lufttemperatur und dem gerade herrschenden Druck zur Analys angewandt, so liefert die Differenz der Volumina, gemessen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, direct Procente bezw. Zahlen, die dazu in einfacher Beziehung stehen.

An Stelle der am wenigsten befriedigenden absorptiometrischen Bestimmung, der des Kohlenoxyds, kann mit Vortheil — insbesondere unter Benutzung der Drehschmidt'schen, von Cl. Winkler verbesserten Platincapillare — auch die Verbrennung des Kohlenoxyds zusammen mit Wasserstoff und Methan treten; dabei liefern dann Contraction, Kohlensäuregehalt und Sauerstoffverbrauch im verbrannten Gasgemenge die Bestimmungsstücke, aus denen sich die drei Bestandtheile rechnungsmässig ergeben.

Die nachstehend beschriebene Methode schliesst sich in allen Punkten der letzteren, wohlbekannten gasanalytischen Arbeitsweise an, nur dass Gasbüretten und Gaspipetten durch Gaskolben und die Volumenmessungen durch Druckbestimmungen ersetzt sind. Auch hier wird am besten die Gasmenge so gewählt, dass die unmittelbar beobachteten Druckdifferenzen Werthe ergeben, die zu den Procentzahlen in einfacher Beziehung stehen. Ein bequemes Verfahren, dazu von vornherein bestimmte, nach ihrem Partialdruck bemessene Gasmengen in Gaskolben einzuführen, sei zunächst beschrieben.

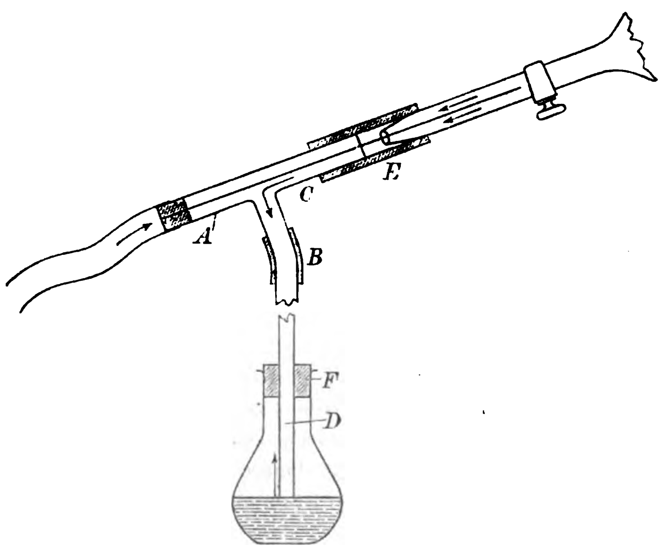


Fig. 1.

Die Gaszuführung erfolgt durch eine kurze Metallcapillare, die mittels Gummistopfen oder Einsiegeln in einem T-Stück *ABC* befestigt ist (Fig. 1); an dem abwärts gerichteten Ende *B* des T-Stücks ist mittels Gummischlauch ein etwas längeres Glasrohr *D* angebracht, das durch einen Wasserverschluss abgeschlossen wird. Die Metallcapillare, die 4—5 cm über das Ende des T-Stücks *C* herausragt, wird in den Hahnansatz des Gaskolbens hineingesteckt und Hahnansatz und T-Stück durch Gummischlauch *E* mit einander verbunden. Alsdann erfüllt ein durch die Metallcapillare eingeleiteter Gasstrom durch Verdrängen den Hahnansatz, das T-Stück und das angesetzte Glasrohr mit dem zu untersuchenden Gase, und dieses strömt durch den Wasserverschluss ab. Der Gaskolben war zuvor bis zu einem bestimmten Minderdruck evacuirt worden (am besten regelmässig bis 700 mm). Wird nun der Kolbenhahn capillar geöffnet, so tritt der Gasstrom ganz oder theilweise in den Kolben ein. Dass der Gaskolben nahezu gefüllt ist, erkennt man daran, dass auch bei starkem Drosseln des Gaszuflusses noch Blasen aus dem Fläschchen entweichen. Alsdann schliesst man für einen Augenblick Kolbenhahn und Gasquelle ab, und öffnet dann wieder langsam den ersteren. Steigt das Wasser noch sehr weit zurück, so leitet man in den Gaskolben von neuem Gas ein; im anderen Fall, wenn die Sperrflüssigkeit des Wasserverschlusses nur etwa 3—4 cm hoch zurücksteigt, löst man nach dem Schliessen der beiden Hähne das Indicator-Kölbchen von dem Stopfen *F*, wobei die Wassersäule im Rohr als Verschluss haften bleibt. Dann öffnet und schliesst man noch einmal für einen Augenblick den Gaszuführungshahn und unmittelbar darauf den Kolbenhahn. Auf diese Weise ist der Kolben mit Gas gefüllt bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck (bis zum Minderdruck *O*), ohne dass Luft irgendwie als Verunreinigung zutreten konnte; war der Kolben vorher auf 700 mm evacuirt, so beträgt demnach der Partialdruck des zugelassenen Gases 700 mm. Die praktische Ausführung erfordert etwa 2—3 Min.

In den früheren Abhandlungen (l. c.) war speciell nur die absorptiometrische Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff erörtert worden. Um das Verfahren zu einer allgemeinen gasanalytischen Methode auszugestalten, war jetzt noch die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe und die Verbrennungsanalyse zu bearbeiten.

Die für die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe sonst vorgeschriebene rauchende Schwefelsäure von etwa 21 pCt. Schwefelsäureanhydrid ist für die Füllung der Hempel'schen Gaspipetten wohl geeignet; für die hier erforderliche Handhabung des Absorptionsmittels, das in den Gaskolben eingesaugt und wieder abgesaugt werden muss, ist dieselbe unbequem und auch nicht ungefährlich. Versuche, die schweren Kohlenwasserstoffe zu bestimmen

mit einem Gemenge von Salpeterschwefelsäure und Brom, scheiterten daran, dass gleichzeitig vorhandenes Kohlenoxyd sich stark oxydirt[1]). Dann aber ergab sich, dass bei der intensiven Berührung von Gas und Flüssigkeit, wie es beim Schütteln im Gaskolben herbeigeführt wird, zur raschen und vollständigen Absorption auch schon eine rauchende Schwefelsäure von 5—7 pCt. Gehalt an Schwefelsäureanhydrid genügt, die sehr bequem zu handhaben ist und überdies die Hähne vorzüglich dicht hält.

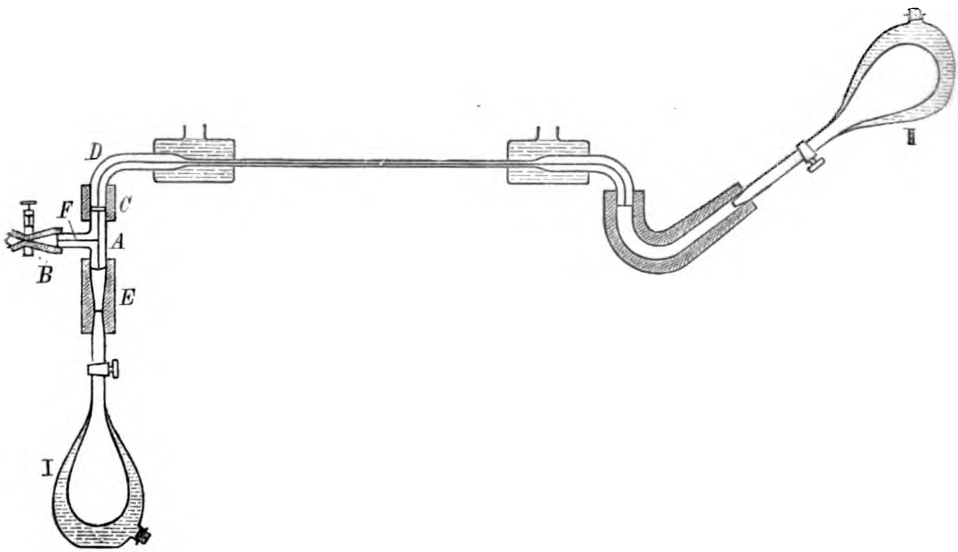


Fig. 2.

Zur Ausführung der Verbrennung war zunächst der Weg gewählt worden, den durch Ansaugen von Sauerstoff oder Luft verbrennlich gemachten Gasrest durch die erhitzte Platincapillare hindurch in einen zweiten evacuirten Gaskolben überzusaugen, bis Druckgleichgewicht eintrat. Die Gaskolben sind dabei mit starkem Gummischlauch an die beiden Enden der Platincapillare angeschlossen und ein kleines, metallenes T-Stück (Fig. 2) vor einen der Kolben eingeschaltet, sodass der Luftinhalt der beiden Hahnansätze wie der Platincapillare vor Beginn der Verbrennung durch Evacuiren mit der Wasserstrahlpumpe praktisch vollständig entfernt werden kann. Man lässt dann durch die, wie üblich, erhitzte Capillare hindurch das Gas in den evacuirten Gaskolben II überströmen; der Letztere ist in schräger Lage, die Spitze nach unten, befestigt, sodass ein Wassertröpfchen, das

[1]) Vergl. Treadwell und Stokes, diese Berichte 21, 3131 [1888].

sich über der Hahnbohrung ansammelt, als Indicator für den Gang der Gasblasen dienen kann. Man schliesst hinterher die verbindenden Schläuche unmittelbar vor und hinter der Platincapillare durch aufgeschobene Schraubenquetschhähne ab, saugt in beide Kolben nach Entfernung von der Platincapillare luftfreies Wasser ein, sodass der Gasinhalt von Schlauch und Hahnansätzen mit in die Kolben gelangt und führt die Druckbestimmungen aus.

Die Ausführung des Verfahrens war ganz bequem, aber die Rechnung gestaltete sich schon minder einfach, wenn beide Kolben nicht genau gleichen Inhalt haben; durch den wechselnden Widerstand der Platincapillare wurde ferner das Ueberströmen bis zum genau gleichen Druck in beiden Kolben unsicher, sodass in beiden Gaskolben Druckbestimmungen erforderlich waren, und die überströmende Gasmenge war verhältnismässig klein und stellte je nach dem Barometerstand und der Grösse der Contraction einen jedesmal besonders zu berechnenden Antheil der angewendeten Gasmenge dar.

Aus diesem Grunde war es ein wesentlicher Fortschritt der Methode, dass sich ein recht einfacher Weg fand, die gesammte Menge des mit Sauerstoff oder Luft gemengten Gasrestes unter vollständiger Verbrennung in den zweiten evacuirten Gaskolben überzuführen. Um dies zu ermöglichen, wurde der folgende Weg eingeschlagen:

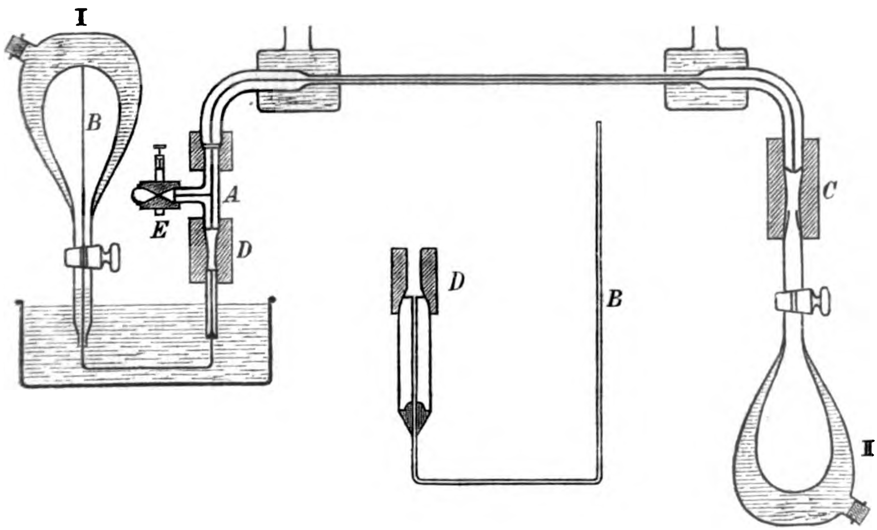


Fig. 3. Fig. 3a.

An das nach unten gerichtete Ende des Messing-T-Stückes *A* (Fig. 3) wurde mittels eines kurzen Stückes capillaren Druckschlauches

eine Glascapillare (von 4 cm Länge, Fig. 3a) angeschlossen, an der mit Siegellack eine Messingcapillare von 1 mm lichte Weite befestigt ist. Diese Messingcapillare ist zwei Mal umgebogen und das nach oben gehende freie Ende *B* besitzt eine Länge, die etwas mehr als die vollständige Höhe des Kolbens I beträgt. Es kann so dieser Kolben bei geöffnetem Hahn, dessen Durchbohrung natürlich exact gearbeitet sein muss, direct auf die Capillare aufgespiesst werden, während die Mündung des Hahnansatzes in ein untergestelltes, mit Wasser gefülltes Gefäss eintaucht. Wird dann durch capillares Oeffnen des Hahns an dem Kolben II das Gas unter gleichzeitiger Verbrennung übergesaugt, so steigt in den Kolben I Wasser nach und tritt nach vollständiger Verdrängung des Gasinhaltes durch die Messing- und Platin-Capillare hindurch nach Kolben II über.

Ausser diesem Fortschritt der apparativen Einrichtung und Ausführung war es nothwendig, eine ganze Reihe von Fehlerquellen bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Gase aufzufinden und zu beseitigen, ehe es gelang, auf dem ersten oder zweiten oben erwähnten Wege regelmässig befriedigende Werthe zu erhalten. Die auf die Beseitigung der Fehlerquellen bezüglichen Versuche sind überwiegend noch unter Benutzung der erstbeschriebenen apparativen Einrichtung ausgeführt worden. In den folgenden Darlegungen wird aber der Einfachheit halber nur auf die zweite Methode des vollständigen Uebersaugens des verbrennbaren Gasgemisches Rücksicht genommen. Bezüglich der Berechnung der Ergebnisse für die erste Methode sei auf die ausführliche Beschreibung in der Dissertation des Hrn. Eickmann verwiesen.

Experimenteller Theil.

(Bearbeitet von Hrn. cand. chem. Eickmann.)

Für die im Folgenden mitgetheilten Bestimmungen dienten je zwei mit Wassermantel und angeschmolzenem Hahn versehene Gaskolben von ungefähr 100 ccm Inhalt, die als Kolben I und II bezeichnet werden. Ihr Inhalt war durch Auswägen mit Wasser von Zimmertemperatur auf Centigramm genau festgestellt (z. B. I = 105 99; II = 105.66); mithin betrug in diesem Falle der Correctionsfactor für das Verhältniss beider Kolben $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{1.003}$.

Zur genauen Einstellung der Temperatur im Wassermantel der Gaskolben diente ein Thermometer mit $^1/_{10}$°-Theilung. Das bei den Analysen angewandte evacuirte Wasser wurde nach der früheren Vorschrift durch kurzes Schütteln am Vacuum hergestellt und zwar zweckmässig unter Einhaltung eines Minderdruckes, der dem zuletzt

für den Gaskolben bestimmten Minderdruck nahe lag. Dadurch wird verhindert, dass die in den Gaskolben eingesaugte kleine Wassermenge irgendwie merkliche Mengen der schwer löslichen Gase abgiebt oder auflöst.

Temperatureinstellungen sind vor jeder einzelnen Druckbestimmung auszuführen, und zwar unter Beibehaltung der zuerst eingestellten Temperatur bei derselben Analyse; ferner ist es nothwendig, eine Temperatur zu wählen, die der Zimmertemperatur möglichst nahe liegt.

Die Art der Druckmessung im allgemeinen wie die Handhabung der absorptiometrischen Bestimmung von Kohlensäure und Sauerstoff im Gaskolben ist früher ausführlich beschrieben worden (diese Berichte 35, 3493 ff. [1902]), sodass bei der folgenden Darlegung zur Vermeidung von Wiederholungen überall darauf Bezug genommen wird.

Verbrennung von reinem Wasserstoff.

Um den Kolben I mit Wasserstoff zu füllen, wurde derselbe zunächst an der Wasserstrahlpumpe so weit als möglich evacuirt, dann mittels der oben beschriebenen Einrichtung (Fig. 1) bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck Wasserstoff eingelassen, der in einem Kipp'schen Apparat aus Zink und Salzsäure entwickelt und je ein Mal mit Kalilauge und Wasser gewaschen war. So mit Wasserstoff gefüllt, wurde der Kolben noch ein Mal so weit als möglich evacuirt und wiederum mit Wasserstoff gefüllt. Nach Einstellung der Temperatur des Wassermantels auf 20° wurde der Kolben auf 400 mm Minderdruck evacuirt. Die Wasserstoffmenge betrug dann, wenn mit B' der Barometerstand nach Abzug der Wassertension bezeichnet wird, B'—400 mm. Wurde dann bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck Sauerstoff zugelassen, so war die Sauerstoffmenge 400 mm. Es wurde Sauerstoft aus einer Bombe benutzt, dessen Gehalt ermittelt war durch absorptiometrische Untersuchung mit alkalischer Pyrogallollösung nach der früheren Vorschrift. Drei so ausgeführte Analysen lieferten übereinstimmend 89.8 pCt. O.

Da nach den üblichen gasanalytischen Methoden ein mehrmaliges Durchleiten durch die glühenden Platincapillare vorgeschrieben ist, dies aber bei der hier in Betracht kommenden Versuchsanordnung nicht möglich wäre, sollte die Vollständigkeit der Verbrennung zunächst durch recht langsame Ausführung gesichert werden, wobei durch Stellung des Hahnes von Kolben II und Beobachtung des darüber stehenden Wassertröpfchens die Verbrennungsdauer regulirt werden konnte. Es wurde mit Verbrennungszeiten begonnen, die $^1/_2$ Stunde und mehr betrugen, aber Werthe erhalten, die um mehrere Prozente von der Theorie und untereinander abwichen. Als die Verbrennungs-

zeit auf 5—10 Minuten herabgemindert wurde, zeigte sich wesentlich bessere Uebereinstimmung, und befriedigendere Resultate wurden erhalten, wenn der Hahn von Kolben II so gestellt wurde, dass Ueberströmen und Verbrennen des Gases in etwa 1 Minute erledigt waren.

Die Richtigkeit der einzelnen Analyse wird controllirt durch Uebereinstimmung der Werthe für Wasserstoff, berechnet aus der Contraction und aus dem Sauerstoffverbrauch, unter einander und mit der Theorie. Ob die Verbrennung vollständig war, ist ausserdem daran erkennbar, dass im Kolben II nach Absorption des unverbrauchten Sauerstoffs und unter Abzug des mitübergeströmten Stickstoffs der ursprüngliche Minderdruck von 700 mm mit genügender Annäherung wieder erreicht wird. Die so berechnete Zahl wird bei der Zusammenstellung der Analysen als »Enddruck« bezeichnet.

Im Uebrigen wird die Berechnung, wie folgt, geführt.

Der Minderdruck im Kolben II sei p_1, der nach der Sauerstoffabsorption gemessene: p_2.

Aus der Gleichung:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$$
$$2.0034\ \text{Vol.} + 1\ \text{Vol.} = 0$$

hat man, wenn man die Contraction mit K und den verbrauchten Sauerstoff mit O bezeichnet: 1. $H = \frac{2}{3} K$ und 2. $H = 2.0034\ O$.

Man findet den Werth der Contraction K in mm Partialdruck aus folgender Ueberlegung: Fortgegangen aus dem Kolben I ist die Gasmenge $v_1 . B'$. Nach dem Evacuiren von II auf 700 mm war in diesem noch die Gasmenge $v_2\,(B' - 700)$ vorhanden. Wäre das Gasgemisch unverbrannt von I nach II geströmt, so müsste danach in II die Gasmenge $v_2\,(B' - 700) + v_1 . B'$ auftreten. Da nun aber die in II durch Messung wirklich gefundene Gasmenge nur $v_2\,(B' - p_1)$ ist, so ergiebt sich die Contraction aus der Differenz beider Werthe, also wenn man alle Gasmengen auf das Volumen des Kolben I als Einheit bezieht:

$$K = B' - \frac{v_2}{v_1}(700 - p_1).$$

Der im Kolben II absorbirte Sauerstoff, der den unverbrauchten Rest darstellt, enthält noch den Sauerstoff, der nach dem Evacuiren des Kolben II auf 700 in dem Luftrest $B' - 700$ enthalten ist; er beträgt $(B' - 700) \times 0.21$. Dieser Betrag, auf den Kolben I umgerechnet, ist der angewandten Sauerstoffmenge zuzufügen und davon der absorptiometrisch gefundene Sauerstoff $p_2 - p_1$ abzuziehen. Die so erhaltene Differenz ist der verbrauchte Sauerstoff. Man hat also folgende Formeln:

$$\text{Angew. } H = B - 400$$
$$\text{» } \quad O = 400 \times \alpha.$$

Gefunden:

$$H = \frac{2}{3} . K = \frac{2}{3}\left[B' - \frac{v_2}{v_1}(700 - p_1)\right]$$

$$H = 2.0034 \times O = 2.0034 \left\{400 . \alpha - \frac{v_2}{v_1}\left[(p_2 - p_1) - (B' - 700).0.21\right]\right\}$$

(α bedeutet den Gehalt des angewendeten Sauerstoffs.)

Für die folgenden fünf Analysen ist das Verhältniss der beiden Kolben $\frac{v_2}{v_1} = \frac{\quad}{1.004}$.

No.	t	B'	p_1	p_2	Enddruck in II	pCt. H aus K	pCt. H aus O
1	20°	735.6	465.0	666.0	699.1	99.61	99.44
2	20°	733.6	465.0	666.6	700.1	99.82	99.44
3	20°	744.1	470.6	669.1	700.4	99.88	99.50

Es wurden weiterhin auch Wasserstoff-Verbrennungen mit Luft statt mit annähernd reinem Sauerstoff ausgeführt, wobei vor Zulassen der Luft bis 600 mm evacuirt wurde, sodass die angewendete Wasserstoffmenge (B'— 600) mm betrug.

No.	t	B'	p_1	p_2	Enddruck in II	pCt. H aus K	pCt. H aus O
1	20°	748.6	173.6	235.5	701.6	100.60	99.94
2	20°	748.6	173.7	235.5	701.6	100.70	100.08

Drei nach dem zuerst beschriebenen Verfahren (Fig. 2) ausgeführte Analysen lieferten folgende Ergebnisse[1]):

No.	Dauer der Verbrennung	B' t = 20°	p_1	p_2	p_3	Enddruck in II	pCt. H aus K	pCt. H aus O
1	5 Min.	742.1	518.1	539.5	681.5	701.3	99.97	100.05
2	1 »	741.1	509.2	541.0	679.0	698.5	99.77	100.8
3	»	738.6	499.7	542.5	679.7	699.3	99.74	100.01

Verbrennung von reinem Kohlenoxyd.

Das zu den folgenden Versuchen dienende Gas wurde aus Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure entwickelt, durch aufeinanderfolgendes Waschen mit Kalkbrei und starker Kalilauge von Kohlen-

1) Angewendet: Sauerstoff von 89.8 pCt., Kolbenverhältniss $\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{1.003}$.

säure befreit und aus einem Quecksilbergasometer zur Bestimmung entnommen. Mit Rücksicht auf letzteren Umstand wurde die Füllung des Gaskolbens unter möglichst geringem Verbrauch an Gas ausgeführt und deshalb umgekehrt wie bei der Füllung mit Wasserstoff verfahren. Es wurde nämlich der Gaskolben zunächst durch Verdrängen oder durch wiederholtes Evacuiren und Einlassen mit Sauerstoff gefüllt, auf 400 mm Minderdruck evacuirt und dann Kohlenoxyd bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck zugelassen.

Dementsprechend beträgt hier der Partialdruck des Kohlenoxyds 400 mm, der des Sauerstoffs (B′ — 400) mm. Für die Contraction gilt, wie bei Wasserstoff, die Formel

$$K = B' - \frac{v_2}{v_1}(700 - p_1);$$

für den Sauerstoffverbrauch wird dieselbe

$$O = (B' - 400)\,\alpha - \frac{v_2}{v_1}[(p_3 - p_2) - (B' - 700)\,0.21];$$

es tritt also B′ — 400 an Stelle von 400 und die Indices von p ändern sich, weil hier die Bestimmung der bei der Verbrennung entstandenen Kohlensäure $(p_2 - p_1)$ der Bestimmung des Sauerstoffs $(p_3 - p_2)$ vorausgeht. Die Berechnung des Kohlenoxyds aus Contraction, Kohlensäure- und Sauerstoff-Verbrauch erfolgte zunächst nach den üblichen Formeln ($O = 2\,H$, $CO = CO_2$, $CO = 2\,O$) späterhin nach den in der vorhergehenden Abhandlung entwickelten genauen Formeln:

$$CO = 1.976\,K,\quad CO = 1.006\,CO_2,\quad CO = 2\,O.$$

Als eine Ursache, weshalb bei der Verbrennung von Kohlenoxyd, auch abgesehen von der Ungenauigkeit der ursprünglichen Berechnung, zunächst sehr viel ungünstigere Ergebnisse erhalten wurden als bei der Verbrennung von Wasserstoff, erwies sich die erhebliche Löslichkeit der entstandenen Kohlensäure im Sperrwasser. Lässt man nach der Verbrennung im Kolben II, wie es bei der Wasserstoffbestimmung ohne merklichen Fehler anging, etwa 3—4 ccm luftfreies Wasser eintreten, stellt unter Umschütteln die Temperatur des Wassermantels ein und führt dann die Druckbestimmung aus, so löst sich soviel Kohlensäure, dass die Bestimmung derselben nachher um 1—2 pCt. zu niedrige Werthe liefert und die Contraction entsprechend zu hoch ausfällt. Eine zweite, in derselben Richtung wirkende Fehlerquelle bildet die bekannte Absorption kleiner Kohlensäuremengen an feuchten Glasflächen. Der erste Fehler wurde beseitigt, als man jedes Mal nur $^1/_2$ ccm evacuirtes Wasser in den Kolben eintreten liess, nachdem vorher die Temperatur eingestellt war, und dann, ohne umzuschütteln, der Kolben zur Bestimmung des Minderdrucks vom Manometer auf den Saugstutzen setzte; so kam die geringe Menge Sperrwasser nur an der kleinen Oberfläche im Hals des Kolbens mit dem kohlensäurehaltigen Gase in Berührung und konnte nicht merklich lösend wirken. Um

Kohlensäureverlust durch Absorption an der inneren Kolbenfläche auszuschliessen, erwies es sich nothwendig, den Kolben fast trocken zu verwenden, ohne dass doch die vollständige Sättigung des Gasraumes mit Wasserdampf dadurch beeinträchtigt wurde. Damit dies mit Sicherheit erreicht würde, wurde der Kolben II vor der Bestimmung mit Alkohol und Aether ausgespült und zum Trocknen unter Einführung einer Messingcapillare ein starker Luftstrom durchgesaugt, nachdem der Wassermantel mit heissem Wasser gefüllt worden war. Sobald die Temperatur des Wassers auf etwa 40° gesunken war, wurde mittels der Capillaren ein Tröpfchen Wasser auf den Boden des Gaskolbens gebracht und dieser dann auf etwa 600 mm evacuirt; dabei darf der Wassertropfen nicht völlig verschwinden. Dann wird die Versuchstemperatur eingestellt und auf 700 mm weiter evacuirt.

Bei Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaassregeln und unter Benutzung der oben angeführten genauen Formeln für die Berechnung lieferte die Verbrennung von reinem Kohlenoxyd mit Sauerstoff (von 98.9 pCt.) befriedigend übereinstimmende Werthe. Die Verbrennungsdauer war, wie bei den Wasserstoffbestimmungen, etwa eine Minute.

No.	t	B'	Partialdruck des CO	p_1	p_2	p_3	Enddruck in II	pCt. CO aus K	pCt. CO aus CO_2	pCt. CO aus O	
1	20°	739.8	400	208.8	570.9	703.8	698.8	99.35	99.9	99.8	$\frac{v_2}{v_1} = 1.0967$
2	20°	740.1	400	208.7	571.0	703.9	698.9	99.45	99.95	99.95	
3	20°	743.6	400	108.2	540.7	702.9	698.5	99.49	99.69	99.8	$\frac{v_2}{v_1} = \frac{1}{1.0914}$

Entsprechende Bestimmungen mit dem gleichen Kohlenoxyd unter Anwendung von Luft statt Sauerstoff ergaben:

No.	t	B'	Partialdruck des CO	p_1	p_2	p_3	Enddruck in II	pCt. CO aus K	pCt. CO aus CO_2	pCt. CO aus O	
1	20°	737.8	200	119.3	300.1	319.8	699.6	99.7	99.75	99.7	$\frac{v_2}{v_1} = 1.0967$
2	20°	738.0	200	119.2	300.4	320.0	699.8	99.8	99.97	99.96	

Leuchtgas-Analyse.

Die Wiederholung der mit dem Kohlenoxyd durchgeführten Versuche an reinem Methan hätte besondere Schwierigkeiten geboten, da

alle früheren gasanalytischen Untersuchungen[1]) am Methan gezeigt haben, dass auf den bisher üblichen Wegen kein völlig reines Gas erhalten wird. Die Untersuchung erschien auch nicht nothwendig, da die Verbrennungsproducte dieselben sind wie beim Wasserstoff und Kohlenoxyd, für welche die Methode erprobt war. Die einzige Möglichkeit einer Abweichung konnte darin liegen, dass das Methan schwerer verbrennlich ist. Das musste sich aber ebenso sicher bei der gemeinsamen Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan feststellen lassen, weil ja bei jeder Analyse in dem Enddruck, wie schon früher dargelegt, ein scharfes Kennzeichen für die Abwesenheit unverbrannter Bestandtheile im übergeströmten Gase geboten ist. Als nächster Schritt war demnach die gemeinsame Verbrennung der drei Gase vorzunehmen.

Ein solches Gemisch liess sich herstellen. indem aus Leuchtgas die absorbirbaren Bestandtheile entfernt wurden; das aber konnte am einfachsten mit der analytischen Bestimmung verbunden werden. Und so wurde zur Anwendung der vorbeschriebenen Methode auf die vollständige Analyse des Leuchtgases übergegangen.

Art und Behandlung der zu verwendenden beiden Gaskolben ist oben beschrieben; Kolben I wird mit 700 mm des zu untersuchenden Gases gefüllt und Kohlensäure und Sauerstoff absorptiometrisch bestimmt; die hierbei gefundenen Minderdrucke seien p_1 und p_2. Bei dem sehr geringen Sauerstoffgehalt ist die Absorption meist so träge, dass das Reagens nicht ohne weiteres eingesaugt wird. Man giebt dann entweder Eiswasser in den Kühlmantel oder man presst die Flüssigkeiten hinein. Hierzu wird der Hahnansatz mit der Flüssigkeit gefüllt, dann über das Ende desselben ein Gummischlauch gezogen und mit dem Munde in diesen Luft hineingepresst. Oeffnet man dabei den Hahn capillar, so tritt die Flüssigkeit in Folge des Ueberdrucks in den Kolben.

Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe. Trotz der merklichen Löslichkeit von Aethylen und Benzol in wässrigen Flüssigkeiten ist es, wie die Rechnung zeigt, zulässig, die Sauerstoffbestimmung vor der Bestimmung des schweren Kohlenwasserstoffes auszuführen, da der Partialdruck der Letzteren gering ist und die für die Sauerstoffbestimmung erforderliche Flüssigkeitsmenge nur 5 ccm beträgt. Zunächst muss die an den Wandungen anhaftende alkalische Pyrogallollösung, die ja erhebliche Mengen Kohlensäure enthält, durch Ausspülen mit Wasser entfernt werden. Bei Minderdrucken bis ungefähr 100 mm

[1]) Vergl. die von Bunsen mitgetheilten Analysen, ferner Drehschmidt, diese Berichte 21, 3250; Dennis und Hopkins, Zeitschrift für anorg. Chem. 19, 179.

genügt lufthaltiges Wasser; darüber hinaus nimmt man zweckmässig Wasser, das kurze Zeit bei ungefähr demselben Minderdruck geschüttelt worden ist. Das Ausspülen geschieht jedesmal mit 2 ccm Wasser; dasselbe wird eventuell nicht in den Saugstutzen, sondern in ein Saugfläschchen abgesaugt, sofern man zur Sicherheit die abgesaugte Flüssigkeit mit Baryumhydroxyd auf Kohlensäure prüfen will. Ein dreimaliges Ausspülen genügt völlig. Ein Fehler entsteht durch Lösen von Aethylen und Benzol nicht, weil diese ja unmittelbar danach durch Absorption bestimmt werden sollen.

Um die rauchende Schwefelsäure nicht unnütz mit Wasser zu verdünnen, spült man zuerst mit concentrirter Schwefelsäure aus, die Wasser und den Wasserdampf wegnimmt. Die Schwefelsäure wird dann wieder möglichst vollständig abgesaugt und sofort 10—15 ccm rauchende Schwefelsäure von ca. 7 pCt. Schwefelsäureanhydrid eingeführt. Ist der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen so gering, dass nicht die ganze vorgeschriebene Flüssigkeitsmenge nach kurzem Schütteln eintritt, so macht das keinen Fehler, da ja dann auch weniger Absorptionsflüssigkeit gebraucht wird. Nun wird 5 Min. gelinde geschüttelt, wieder abgesaugt und darauf mit concentrirter Schwefelsäure ausgespült Dann wird zweimal mit je 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1.16 spec. Gewicht) ausgespült und darüber der Minderdruck bestimmt, weil Säure dieser Concentration dieselbe Tension hat, wie die zuvor verwendete Kalilauge von 1.16 spec. Gew. Wenn man zuerst verdünnte Schwefelsäure zur concentrirten einsaugt, darf man den Kolbenhahn nicht öffnen, bevor die beim Mischen eingetretene Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen ist, weil sonst Gas austreten würde. Der hier gefundene Minderdruck unter Berücksichtigung der Flüssigkeitssäule im Hahnansatz sei p_3.

Verbrennung des Gasrestes. Um aus dem Kolben I die Schwefelsäure zu entfernen, wird zweimal mit je 2 ccm Wasser ausgespült; dabei verwendet man luftgesättigtes oder theilweise entluftetes Wasser je nach dem zuletzt beobachteten Druck.

Das Gas muss jetzt soweit vermindert werden, dass die verbliebene Menge mit einer zur Verbrennung ausreichenden Menge Sauerstoff oder Luft gemischt werden kann. Nach der Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe sind noch $B' - p_3$ mm Gas im Kolben. Man muss also auf einen passenden Minderdruck p evacuiren und dann durch Füllen bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck p mm Sauerstoff oder Luft zulassen. Dann sind nachher die gefundenen mm Wasserstoff, Kohlenoxyd und Grubengas mit $\frac{B' - p_3}{B' - p}$ zu multipliciren, um die unmittelbar erhaltenen Werthe auf die ursprünglich angewendete Gasmenge (700 mm Partialdruck) umzurechnen.

Es empfiehlt sich, den Druck p so zu bemessen, dass die rückständige Gasmenge in einem einfachen Zahlenverhältniss, $^1/_2$, $^1/_3$ etc. zu der zuvor vorhandenen Gesammtmenge steht, je nachdem es für das Mengenverhältniss des Sauerstoffs zu dem brennbaren Gase passt. Dieser Minderdruck, bis zu dem evacuirt werden muss, ergiebt sich dann z. B. für die halbe Gasmenge zu $p = \frac{B' - p_s}{2} + p_s = \frac{B' + p_s}{2}$. Man braucht so hinterher die gefundenen mm für die einzelnen Gasbestandtheile nur mit $^2/_7$ zu multipliciren, um Procente zu erhalten.

Die Einstellung auf p mm wird folgendermaassen ausgeführt. Um etwaige Diffusion von Gas aus dem Kolben in den Stutzen hinein zu vermeiden, saugt man ruckweise ab, indem man nach dem Aufsetzen des Kolbens auf den Stutzen bei geschlossenem Kolbenhahn auf den einzustellenden Druck evacuirt, den Kolbenhahn einen Augenblick öffnet und wieder schliesst. Dadurch sinkt die Quecksilbersäule; man stellt wieder ein, öffnet und schliesst den Kolben wieder und so fort, bis der betreffende Minderdruck im Kolben erzeugt ist. Dieses Verfahren ist sehr schnell ausführbar und schliesst jede Gasmischung durch Diffusion aus. Nun lässt man den zur Verbrennung dienenden Sauerstoff bis zum Gleichgewicht mit dem äusseren Druck mittels des oben beschriebenen Einfüllapparates (Fig. 1) zu, schliesst den Kolbenhahn und füllt den Hahnansatz mit Wasser.

Unterdessen hat man schon den zweiten Gaskolben vorbereitet, d. h. wie I getrocknet, dann mit Wassertröpfchen versehen und bei der bestimmten Temperatur auf 700 mm evacuirt. Um den Hahn für längere Zeit verschlusssicher zu machen, wird in den Hahnansatz Wasser gegeben und durch capillares Oeffnen des Hahnes in die Durchbohrung eingefüllt. Das übrige Wasser wird dann aus dem Hahnansatz herausgeschleudert, wobei das Küken nach oben zu halten ist. Man erwärmt nun den Hahnansatz etwas in der leuchtenden Flamme eines Bunsen-Brenners und saugt, um ihn zu trocknen, einen Luftstrom durch. Jetzt wird der Kolben mittels eines kurzen Stückes Druckschlauch an die rechte Seite der Platincapillare[1]) (Fig. 3) angeschlossen.

---

[1]) Man prüft dieselbe auf ihre Dichtigkeit, indem man sie am Manometer evacuirt und ungefähr $^1/_4$ Stunde so belässt. Als Druckschlauch für die bei der Platincapillare nothwendigen Gummiverbindungen empfiehlt sich ein rother Schlauch von etwa 9 mm Stärke und 2 mm Durchbohrung. Um die Berührungsstellen von Messing und Gummi vacuumsicher zu machen, bestreicht man die Messingtheile vor Ueberziehen des Schlauches mit einer dicken Lösung von Kautschuk in Chloroform.

Nach Ansetzen der zwei Mal rechtwinklig gebogenen Messingcapillare (Fig. 3a) an die andere Seite wird der verbindende Druckschlauch hier mit einer kräftigen Klemmschraube geschlossen, das freie Ende des Messing-T-Stückes[1]) mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und annähernd vollständig evacuirt.

Unterdessen setzt man ein Gefäss mit luftgesättigtem Wasser unter den linken Theil der Capillare, sodass die zwei Mal gebogene Messingcapillare mit ihrem unteren Theil möglichst tief eintaucht. Jetzt spiesst man den oben vorbereiteten Kolben I, der das zu analysirende Gas enthält, auf die Capillare; dazu öffnet man bei nach unten gehaltenem Hahnansatz den Hahn des Kolbens völlig, sodass durch den Zug des im Hahnansatz befindlichen Wassers das Gas sich bis in den Hahnansatz hinein ausdehnt, während der gleiche Rauminhalt, nämlich 2—3 Tropfen, Wasser abtropfen. Man schliesst den Hahn wieder und steckt den Kolben, ohne denselben aus seiner senkrechten Lage zu entfernen, mit dem Hahnansatz auf die Capillare, öffnet den Hahn wiederum und führt den Kolben hinab, sodass der Hahnansatz tief in das untergestellte Wassergefäss eintaucht, während der oberste Theil der Glaswandung dicht auf der Oeffnung der Messingcapillare aufliegt; in dieser Stellung wird der Kolben durch einen Ring oder eine Klammer festgehalten.

Inzwischen ist der todte Raum evacuirt. Man schnürt dicht am Messing-T-Stück A ab und spritzt dabei in den freiwerdenden Theil der Gummidurchbohrung Wasser, wodurch ein sicherer Verschluss erreicht wird. Nun wird der zur Erhitzung der Platincapillare dienende Fächerbrenner angezündet und nach dem Glühen derselben der Quetschhahn geöffnet, der den Zugang vom Gaskolben zur Platincapillare verschliesst. Dadurch tritt schon etwas Gas aus dem Kolben in den evacuirten Raum und verbrennt. Jetzt kann man den Hahn des hintergelegten Kolbens II allmählich völlig öffnen; die Schnelligkeit der Verbrennung wird an dem Nachsteigen des Wassers in den Kolben I verfolgt. Man regulirt den Hahn des Kolbens II so, dass bei einem Kolbeninhalt von ungefähr 100 ccm die Verbrennungsdauer $^3/_4$—1 Min. beträgt.

Sobald die letzte Gasblase aus dem Kolben in die Messingcapillare tritt, entfernt man die Flamme und bläst zur Kühlung auf die glühende Stelle der Capillare. Alsdann verlischt dieselbe, und es tritt in ihr ein scharfes, knisterndes Geräusch auf. Jetzt ist der hinter-

[1]) Zweckmässig wird das Messing-T-Stück ein für alle Mal mit der Platincapillare fest verbunden.

gelegte Kolben II schräg nach oben zu halten, damit das Wasser, das nunmehr durch die erkaltete Platincapillare hindurchtritt, den Gasinhalt des Hahnansatzes vor sich her in den Kolben II hineintreiben kann. Der Kolbenhahn ist zu schliessen, sobald das Wasser die Hahndurchbohrung erreicht hat.

Man löst jetzt den Kolben von der Gummiverbindung und nimmt den Apparat auseinander. Die Platincapillare und die zwei Mal gebogene Messingcapillare setzt man jede für sich an eine Pumpe an und saugt Luft durch, um sie zu trocknen.

Bestimmung des Minderdrucks im Kolben II, der gebildeten Kohlensäure und des unverbrauchten Sauerstoffs. Im Kolben II selbst stellt man jetzt wieder die Temperatur ein, saugt $\frac{1}{2}$ ccm Wasser hoch und setzt den Kolben, ohne ihn aus seiner senkrechten Lage zu bringen, auf den Saugstutzen und bestimmt den Minderdruck. Derselbe sei p_4. Zur Absorption der Kohlensäure verwendet man 2—3 ccm Kalilauge (1.16 spec. Gew.). Der gefundene Minderdruck sei p_5. Hier wie später hat man wegen des schon hohen Minderdrucks darauf zu achten, dass man immer etwas Flüssigkeit im Hahnansatz behält, damit nicht bei einer etwaigen Undichtigkeit des Hahnes Luftbläschen nachgesaugt werden können.

Es folgt nun als letzte Bestimmung diejenige des unverbrauchten Sauerstoffs. Hierzu benutzt man ebenfalls wegen des hohen Minderdrucks luftfreie Reagentien; man erhält diese am besten so, dass man die gerade erforderliche Menge des Absorptionsmittels unmittelbar vor dem Gebrauch im Reagensglas aufkocht und unter Wasser abkühlt. Nach dem Einsaugen von 2 ccm Pyrogallol und 3 ccm Kalilauge (33 pCt.) wird 1 Min. geschüttelt. Unterdessen evacuirt man Wasser auf den zu erwartendem Minderdruck (etwa 600—700 mm) und schüttelt kräftig durch. Man saugt dann aus dem Gaskolben, ohne erst die Temperatur einzustellen, die alkalische Pyrogallollösung ab [1]), spült ein Mal mit 2 ccm dieses evacuirten Wassers aus, saugt wiederum 2 ccm ein und bestimmt darüber nach Einstellung der Temperatur den Minderdruck; derselbe sei p_6.

Berechnung der Analyse: Bei constanter Temperatur und dem um die Wassertension corrigirten Barometerstand B' werden experimentell erhalten

[1]) Die Ablesung direct über Pyrogallolkali empfiehlt sich bei hohen Minderdrucken nicht, weil unter diesen Umständen das abgesaugte Absorptionsmittel mit der im Saugstutzen befindlichen Salzsäure Kohlensäure entwickelt, was zu erheblichen Druckschwankungen führen kann.

im Gaskolben I: die Minderdrücke[1]) p_1, p_2, p_3
» » II: » » p_4, p_5, p_6.

Das Volumenverhältniss der beiden Kolben ist: $\frac{v_2}{v_1}$; der Partialdruck der angewendeten Gasmenge: 700 mm.

Dann ergiebt sich:

$$CO_2 = p_1 \text{ mm oder } \frac{p_1}{7} \text{ pCt.}$$

$$O = (p_2 - p_1) - (B' - 700) . 0.21 \text{ mm}$$

$$\text{oder } \left\{ \frac{(p_2 - p_1)}{7} - (B' - 700) . 0.03 \right\} \text{ pCt.}$$

schwere Kohlenwasserstoffe: $(p_3 - p_2)$ mm oder $\frac{p_3 - p_2}{7}$ pCt.

Für den Fall, dass die Hälfte des ursprünglich verwendeten Gases zur Verbrennung kommen kann, ergiebt sich aus p_3 der Werth für den Minderdruck, bis zu welchem der Kolben I zu evacuiren war[2]), zu $p = \frac{B' + p_3}{2}$; den gleichen Werth hat der Partialdruck des zugelassenen Sauerstoffs, dessen Gehalt α sei. Dann ist, auf Kolben I und die Gesammtmenge des Gases bezogen:

Contraction: $K = \left\{ B' - \frac{v_2}{v_1} (700 - p_4) \right\}$,

gebildete CO_2: $\frac{v_2}{v_1} (p_5 - p_4)$,

verbrauchter Sauerstoff: $O = \left\{ \alpha . p - \frac{v_2}{v_1} [(p_4 - p_5) - (B' - 700) . 0.21] \right\}$.

Aus den Werthen für Contraction, entstandene Kohlensäure und verbrauchten Sauerstoff endlich erhält man nach den in der vorhergehenden Abhandlung entwickelten Gleichungen:

$$H_2 = K - O - 0.006\, CO_2,$$
$$CO = {}^1/_3 K - O + {}^4/_3 CO_2 + 0.006\, CO_2,$$
$$CH_4 = - {}^1/_3 K + O - {}^1/_3 CO_2$$

die drei verbrennlichen Gase in Millimetern und durch Multiplication mit $^1/_7$ in Procenten.

---

[1]) Der Minderdruck wird gemessen durch die Manometerablesung, vermehrt um den Quecksilberwerth der Flüssigkeitssäule im Hahnansatz, wie früher dargelegt worden ist.

[2]) Kommt z. B. nur ein Drittel des Gases zur Verbrennung, so ergiebt sich der Minderdruck aus $p = 2 \frac{(B' - p_3)}{3} + p_3$ zu $\frac{2 B' + p_3}{3}$ etc.

Der vorhandene Stickstoff ergiebt sich dann aus:

$$N = B' - (H_2 + CO + CH_4) - p_3 - (B' - 700).0.79$$

in Millimetern und durch Division mit 7 in Procenten.

Im Kolben II muss sich unter Hinzurechnung der nöthigen Werthe wieder der Enddruck 700 einstellen. Derselbe berechnet sich aus

$$E = p_6 - (B' - 700).0.21 + \frac{v_2}{v_1}\left[\frac{(B' - 700) \times 0.79 + N}{B' - p_3}.(B' - p) + (1 - \alpha)p\right].$$

Beleganalysen.

Die nach dieser Vorschrift ausgeführten Leuchtgasanalysen zerfallen in 2 Gruppen; bei der ersten wurde noch der Partialdruck des zur Verbrennung nöthigen Sauerstoffs ungefähr passend gewählt, bei der zweiten Gruppe wurde derselbe so berechnet, dass die Hälfte des ursprünglichen Gases zur Analyse kam. Bei der Gruppe 1 war der verwendetete Sauerstoff 98.9-procentig; bei der Gruppe 2 wurde 89.8-procentiger Sauerstoff benutzt. Bei allen Analysen ist $\frac{v_2}{v_1} = 1.0967$. Das Leuchtgas der 2. Gruppe ist ein anderes, als das der 1. Gruppe. Die Dauer einer vollständigen Analyse betrug 2—2½ Stunde.

Gruppe 1.

	I	II	III	IV	V	VI
t	20°	20°	20°	20°	20°	20°
B'	746 6	735.7	742.6	738.6	742.1	743.4
p_1	10.8	12.1	11.1	11.9	11.1	11.9
p_2	23.9	24.5	24.0	23.1	23.4	24.1
p_3	44.6	45 1	45.4	44.3	44.1	45.4
p	500.0	400.0	400.0	400 0	400.0	400.0
p_4	337.9	465.7	469.6	471.0	470.1	469.3
p_5	420 1	578.9	586.1	586.2	586.7	585.4
p_6	683 5	676.6	679.5	680.5	679 7	678.7
Enddruck in II	699 8	699.7	699.6	699.6	699.6	699.6
K	349.5	478.7	489.9	487.8	490.0	490.4
CO_2	90.2	124.2	127.8	126.4	127.9	127.4
verbr. O	216.3	296.6	303.1	300.9	303.4	303.3
Gehalt an CO_2	1.54	1.73	1.59	1.70	1.59	1.70
» » O	0.47	0.7	0.57	0.44	0.5	0.44
» » schw. Kohlenwasserst.	3.10	2.94	3.06	3.03	2.96	3.04
Gehalt an H	53.97	53.34	54.06	54.51	54.17	54.13
» » CO	8.58	8.57	8.98	9.05	9.10	9.08
» » CH_4	28.34	28.07	28.40	28.15	28.43	28.23
» » N	4.10	4.65	3.35	3.13	3.24	3.48
Summe der pCt.	100.10	100.00	100.01	100.01	99.99	100.00

Gruppe II.

	I	II	III	IV	V
t	17°	17°	17°	17°	17°
B'	749.4	752.2	751.7	753.0	753.1
p_1	14.5	15.1	14.5	14.6	14 0
p_2	27.2	28.0	27.9	28.0	28.1
p_3	52.5	53.3	53.0	53.6	53.0
p	401.0	402.8	402.4	403.3	403.1
p_4	464.0	458.9	462.5	459.9	461.6
p_5	586.3	578.9	585.3	582.1	584.5
p_6	647.4	645.0	647.6	647.9	647.0
Enddruck in II	699.7	699.5	699.6	699.6	701.5
K	490.6	487.8	491.2	489.7	491.6
CO_2	134.1	131.6	134.7	134.0	134.8
verbr. O	304.5	301.0	305.0	302.2	305.6
Gehalt an CO_2	2.07	2.16	2.07	2.09	2.00
» » O	0.33	0.27	0.36	0.33	0 27
» » schw. Kohlenwasserst.	3.61	3.61	3.59	3.66	3.56
Gehalt an H	52.94	53.16	52.97	53.34	52 91
» » CO	11.03	10.83	11.17	11.57	11.09
» » CH_4	27.51	27.00	27.54	26.94	27.65
» » N	2.49	2.95	2.29	2.08	2.37
Summe der Proc.	100.00	99.98	99.99	100.01	99.85

---

71. A. Wohl: Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub.

(8. Mittheilung über gasometrische Bestimmungen in Gaskolben.)

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Durch eine eingehende Untersuchung von de Koninck[1]) und Grandry ist neuerdings festgestellt worden, dass von den Methoden zur Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub das Verfahren von Fresenius, Messung des durch Salzsäure und Platinchlorid entwickelten Wasserstoffes, die zuverlässigsten Ergebnisse liefert, sofern bei der Ueberleitung des Wasserstoffes in das Messrohr jede Kautschukleitung vermieden wird. Die Autoren fanden mit reinstem Zink (in Spähnen) 99.70 und 99.77 pCt. Metall und ziehen für die Zinkstaubanalyse diesen Werth als Reactionsgrenze in Rechnung; die Beschreibung des benutzten Apparates ist vor kurzem von de Koninck[2]) gegeben worden.

---

[1]) Bull. de l'assoc. Belge d. chim. 16, 284 [1902].

[2]) Bull. de l'assoc. Belge d. chim. 17, 112 [1903].

Wird der Wasserstoff aus Zinkstaub in demselben Gaskolben entwickelt und gemessen, so ist ein Gasverlust aus den von de Koninck und Grandry nachgewiesenen Gründen ausgeschlossen. Dementsprechend erhält man nach dem früher[1]) für die Kohlensäurebestimmung in festen Carbonaten beschriebenen, einfachen, gasvolumetrischen Verfahren durch Druckmessung auch hier recht gut stimmende Werthe. Für möglichst exacte Analysen empfiehlt sich die Anwendung eines Gaskolbens mit eingeschliffenem Hahn[2]) und Wassermantel[3]); genügt Uebereinstimmung der Werthe innerhalb eines halben Procentes, so kann auch ein einfacher Gaskolben mit Gummistopfen ohne Wassermantel verwendet werden. Das Volumen des Kolbens wird durch Auswiegen mit Wasser von 20° festgestellt. Da das geringe Volumen der eingewogenen Substanz nicht berücksichtigt zu werden braucht, so ist eine Correctur dafür und dementsprechend eine Kenntniss des Barometerstandes für diese Bestimmung nicht erforderlich.

Der mit der Substanz beschickte Gaskolben wird auf Lufttemperatur oder bei Kolben mit Wassermantel und, falls die Lufttemperatur nicht zu sehr davon abweicht, auf 20° eingestellt und bis zu 700 mm Minderdruck evacuirt; nach Füllung des Hahnansatzes mit Wasser werden dann 5 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1.1 eingesaugt, denen zuvor ein Tropfen einer Platinchloridlösung von 0.5 pCt. Platin zugegeben war. Die Einwaage an Zinkstaub wird so gewählt, dass 700—p die Hälfte des Procentgehaltes darstellt, sodass also nach Multiplication mit 2 jeder Centimeter Druckdifferenz ein Procent Metall anzeigt. Das Normalgewicht (bei 20°) berechnet sich dafür zu 0.1788 g[4]) für einen Kolben von 100 ccm Inhalt, für einen beliebigen Kolben vom Inhalt V also zu 0.1788.V.

Ist alles Zink gelöst, so wird wiederum die Anfangstemperatur eingestellt und der Minderdruck p am Manometer bestimmt, wobei die Flüssigkeitssäule im Hahnansatz bei einer Länge desselben

---

[1]) Diese Berichte 36, 1420 [1903].

[2]) Wohl und Poppenberg, diese Berichte 36, 676 [1903].

[3]) Diese Berichte 35, 3502 [1902].

[4]) Dem molekularen Gasvolumen 18.3 L für 20° und 1000 mm Druck entsprechen 65.39 g Zink. Für einen Kolben von 100 ccm ergiebt sich so das Normalgewicht $0.6539 \cdot \frac{100}{183} = 0.3573$ g. Mit Rücksicht auf die Capacität des Kolbens ist der halbe Werth 0.1787 zu wählen und demnach die gefundenen Centimeter Druck durch Multiplication mit 2 in Procente Zink umzurechnen. Die Löslichkeit des Wasserstoffes von ca. 2 pCt. bedingt bei 6 cm Flüssigkeit einen Fehler von 0.12 ccm = 0.06 pCt.; zum Ausgleich desselben ist die Einwaage auf 0.1788 zu erhöhen.

von 6 cm gerade durch die Tensionsdifferenz für die vorgeschriebene Salzsäure ausgeglichen wird. Der Procentgehalt ist $(700 - p) \times 2$ falls genau das für den Kolben berechnete Normalgewicht a abgewogen war; werden statt dessen b g abgewogen, so ist der Procentgehalt $(700 - p) \times 2 \times \frac{a}{b}$. Abweichungen der Temperatur von 20° werden wie immer corrigirt mit $^1/_{30}$ des gefundenen Procentgehaltes pro Grad und entgegengesetztem Vorzeichen von Abweichung und Correctur.

Beleganalysen: angewendet chemisch reines Zink

1. Kolben mit Gummistopfen, V = 91.18, Normalgew. a = 0.1630 g.

Einwaage b	t	p	700 — p	pCt. Zn
0.1666	20°	191.8	508.2	99.46
0.1542	20	229.1	470.9	99.54
0.1642	20	198.3	501.7	99.60
0.1657	20	193.7	506.3	99.64

2. Kolben mit eingeschliffenen Stopfen, V = 57.42, Normalgew. a = 0.1027 g

Einwaage b	t	p	700 — p	pCt. Zn
0.1097	20°	165.8	534.2	99.98
0.1064	20	182.8	517.2	99.82

Die vorstehende Untersuchung ist von Hrn. cand. chem Eickmann bearbeitet worden.

72. Carl Hell: Ueber eine einfache Bildung von Stilben, Mono-4-methoxystilben und α-Methylstilben.

(Eingegangen am 28. Januar 1904.)

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen über das verschiedene Verhalten, das die Dibromide aromatischer Propenverbindungen in Bezug auf ihre Beständigkeit zeigten, wie sich dies aus den früheren Untersuchungen über die Bromverbindungen des Anethols, des Isosafrols und der Methyl- und Aethyl-Aether des Isoeugenols, sowie den erst in letzter Zeit untersuchten Bromiden des Phenyl-propens, Diphenyl-propens, Phenyl-methyl-propens und des Anisyl phenyl-propens ergeben hatte, habe ich meine Beobachtungen auch auf andere aromatische Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette ausgedehnt und in dem Stilben und seinen Derivaten ein geeignetes Ausgangsmaterial ge-

funden. Lässt sich doch das Stilben auffassen als ein Phenylpropen, welches statt der Methylgruppe eine Phenylgruppe enthält, und in derselben Weise kann das *p*-Methoxystilben mit dem Anethol verglichen werden.

Die Schwierigkeit, auf welche diese Untersuchungen stossen, liegt nur in Beschaffung des Ausgangsmaterials. Schon die Gewinnung grösserer Mengen Stilben ist, wie sich aus dem hohen Preise ergiebt, keine sehr einfache und billige[1]), und noch grössere Schwierigkeiten bereitet die Darstellung von alkylirten und oxyalkylirten Stilbenen. Dazu kommt, dass nach den gewöhnlichen Methoden, welche zu solchen oxyalkylirten Stilbenen geführt haben, wohl Derivate erhalten werden, bei denen in beiden Phenylresten die Alkyloxylgruppe enthalten ist, während solche, welche einseitig ein Aethoxyl oder Methoxyl enthalten, fast garnicht bekannt sind. Nur das *p*-Methoxystilben ist bis jetzt als Nebenproduct von v. Walther und Wetzlich[2]) bei der Condensation von Phenylessigsäure und Anisaldehyd erhalten und bei 8-stündigem Erhitzen im Rohr auf 240° eine 20-procentige Ausbeute erzielt worden. Auch im Aethylenrest alkylirte Stilbene waren bis vor kurzem nicht bekannt. Erst im vorletzten Jahre ist von Klages[3]) aus Desoxybenzoïn und Methylmagnesiumjodid das α,β-Diphenyl-propen oder α-Methylstilben dargestellt worden. Wenn man jedoch die Kostspieligkeit des Desoxybenzoïns in Betracht zieht, so wird man wohl zugeben müssen, dass auf diesem Wege kaum grössere Mengen von Methylstilben zu erlangen sind.

Die ausgezeichnete Grignard'sche Methode, deren ich mich in der letzten Zeit mit meinen Mitarbeitern in der verschiedensten Weise zur Darstellung alkylirter Phenylpropene bedient habe, schien auch für die Darstellung des Stilbens und einfacher Derivate desselben Erfolg versprechend zu sein, und in der That ist es mir gelungen, in Gemeinschaft mit Hrn. Grieb und später auch mit Hrn. Wiegandt durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Benzaldehyd, Anisaldehyd, Acetophenon etc. zu den gewünschten Stilbenverbindungen zu gelangen.

Die Darstellung des Benzylmagnesiumchlorids und die Einwirkung desselben auf Aldehyde und Ketone ist nicht sehr häufig zur Aus-

[1]) Erst im vergangenen Jahr ist von W. Wislicenus und Endres, diese Berichte 36, 1194 [1903], eine ausgiebigere Methode zur Darstellung des Stilbens aus Phenylnitromethan angegeben worden: ob dieselbe bei den theureren Ausgangsmaterialien Bencylcyanid und Aethylnitrat auch besonders billig ist, möge dahingestellt bleiben.

[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 175.

[3]) Diese Berichte 35, 2648 [1902].

führung gekommen; wenigstens konnten wir zur Zeit, als wir unsere Versuche unternahmen, nur eine Mittheilung von Zelinsky[1]) über die Einwirkung von Kohlensäure auf Benzylmagnesiumchlorid und eine Notiz von Houben[2]) über die Einwirkung des Benzylmagnesiumchlorids auf Methylsulfat in der Literatur auffinden. Grignard[3]) selbst giebt an, dass Benzylmagnesiumbromid auf Aldehyde nicht in analoger Weise reagire, und dass dabei nur Dibenzyl sich bilde. Erst in jüngster Zeit wird das Benzylmagnesiumchlorid von französischen Forschern häufiger angewandt[4]).

Unsere Beobachtungen, die wir bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Benzaldehyd, Anisaldehyd, Acetophenon bis jetzt haben machen können, zeigen jedoch, dass die Reaction zum grossen Theil normal unter Bildung eines Carbinols bezw. eines Stilbens verläuft, und dass das Auftreten des Dibenzyls, das wir in wechselnden Mengen, manchmal aber auch fast garnicht erhielten, von der Art und Weise der Ausführung des Versuches abhängig ist.

Benzylchlorid wirkt auf Magnesiumspähne, welche mit wasserfreiem Aether überschichtet sind, zunächst in der Kälte sehr langsam ein. Es dauert 1—2 Stunden, ehe eine Reaction zu bemerken ist, die aber dann unter lebhaftem Aufkochen des Aethers einsetzt, sodass es zweckmässig ist, durch äussere Kühlung den stürmischen Verlauf der Reaction etwas einzudämmen. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 40 g Benzylchlorid mit der berechneten Menge Magnesium und etwa das doppelte, höchstens das 3-fache Volumen frisch über Natrium destillirten Aether zu verwenden. In diesem Falle löst sich das Magnesium fast ganz zu einer grün-blauen, dicken, halbflüssigen Masse auf, während, wenn man zu viel Aether nimmt, die Reaction sich ganz bedeutend verzögert und oft nach tagelangem Erwärmen nicht vor sich geht. Setzt man mehr Aether nach dem Eintritt der Reaction hinzu, so scheidet sich die Magnesiumverbindung des Benzylchlorids als weisser, gallertiger Niederschlag ab, der sich auf dem metallischen Magnesium festsetzt und die weitere Einwirkung des Benzylchlorids auf das Metall erschwert oder ganz verhindert. Aber auch im günstigsten Falle ist die Einwirkung des Benzylchlorids auf das Magnesium niemals ganz vollständig, es bleiben immer kleine Flitterchen vom Magnesium (etwa 10 pCt. der angewandten Menge) unverändert, die auch durch einen

---

[1]) Zelinsky, diese Berichte 35, 2694 [1902].

[2]) Diese Berichte 36, 3085 [1903].

[3]) Chem. Centralbl. 1901, II, 623.

[4]) Vergl. Grignard, Bull. Soc. Chim. [3] 29, 953; Tiffeneau und Delange, Compt. rend. 137, 573; Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] 29, 1051.

Ueberschuss von Benzylchlorid nicht vollständig zum Verschwinden gebracht werden können. Zu dem dickflüssigen, blau gefärbten Benzylmagnesiumchlorid lässt man nun durch einen Scheidetrichter die Aldehyde oder Ketone langsam hinzufliessen, wobei auf's neue eine lebhafte Reaction unter starker Wärmeentwickelung auftritt, die durch Kühlung mit kaltem Wasser gemässigt werden muss. Man hört mit dem Zusatz des Aldehyds etc. auf, wenn keine Reaction mehr wahrzunehmen ist, was gewöhnlich eintritt, wenn $^3/_4$—$^4/_5$ der theoretischen Menge zugegeben sind, lässt dann einige Zeit stehen und zersetzt die entstandene Magnesiumverbindung, welche sich als eine weisse, pulvrige Masse abscheidet, mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure, äthert aus und destillirt das nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende, syrupförmige und gewöhnlich schwer zum Krystallisiren zu bringende Product im Vacuum, oder wenn man nur das Stilben gewinnen will, bei gewöhnlichem Druck, und krystallisirt das krystallinisch erstarrende Destillat aus einem passenden Lösungsmittel um. Legt man Werth darauf, auch das als Zwischenproduct auftretende Carbinol kennen zu lernen, vorausgesetzt, dass es überhaupt isolirbar ist, so leitet man in dem syrupförmigen Product, das nach der Entfernung des Aethers hinterbleibt, durch Anreiben mit etwas Ligroïn oder Benzol die Krystallisation ein, saugt ab und krystallisirt das Carbinol aus einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol-Ligroïn, verdünnter Alkohol, Methylalkohol) um.

Auf diese Weise ist es Hrn. Grieb und mir gelungen, Stilben mit ganz befriedigender Ausbeute zu erhalten und auch das Phenyl-benzyl-carbinol, $C_6H_5.CH(OH).CH_2.C_6H_5$, das mit dem Toluylenhydrat von Limpricht und Schwanert[1]) identisch ist, im reinen Zustande zu isoliren. Als wir diese Versuche im vergangenen Sommer begannen, konnten wir das Carbinol nicht im festen Zustande gewinnen. Das bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzylmagnesiumchlorid erhaltene Condensationsproduct blieb immer syrupartig, obgleich das Vorhandensein des Carbinols sich daraus ergab, dass bei der Destillation unter deutlicher Wasserabspaltung die Bildung von Stilben erfolgte. Als wir jedoch diese Versuche während der kalten Wintermonate wiederholten, gelang es uns leicht, durch Anreiben des syrupförmigen, stark abgekühlten Aetherrückstandes mit Ligroïn das Carbinol zum Krystallisiren zu bringen. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Essigsäure in schönen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 66—67°. Für das Toluylenhydrat wird von

[1]) Ann. d. Chem. 155, 62.

Limpricht und Schwanert[1]), von Goldenberg[2]) und neuerdings von Knoevenagel und Arndts[3]) der Schmelzpunkt zu 62°, von Sudborough[4]) zu 63° angegeben[5]), während wir bei wiederholtem Umkrystallisiren stets den angegebenen höheren Schmelzpunkt beobachteten.

Bei der Einwirkung des Anisaldehyds auf Benzylmagnesiumchlorid, die ich ebenfalls mit Hrn. Grieb näher untersuchte, zeigte es sich, dass ähnlich wie bei der Einwirkung von Anisyl-phenyl-keton auf Aethylmagnesiumjodid, ein Carbinol garnicht erhalten werden konnte. Wurde das Einwirkungsproduct mit Wasser und Säure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so erstarrte der nach dem Abdestilliren des Aethers erhaltene Rückstand leicht, und das durch Umkrystallisiren erhaltene Product erwies sich als reines *p*-Methoxystilben, $CH_3O.C_6H_4.CH:CH.C_6H_5$; glänzende Blättchen vom Schmp. 135—136° (v. Walther und Wetzlich gaben 136° an). In ätherischer Lösung verbindet es sich mit Brom zu einem schwer löslichen Dibromid das bei 175° schmilzt (v. Walther und Wetzlich geben den Schmp. 177° an).

Es ist dieses Resultat um so bemerkenswerther, als dadurch gezeigt wird, dass das analoge Verhalten beim Anisyl-phenyl-keton, bei dessen Condensation mit Aethylmagnesiumjodid ebenfalls keine Bildung eines Carbinols beobachtet werden konnte, nicht etwa seinen Grund in dem tertiären Charakter des Kohlenstoffatoms, mit dem das Hydroxyl in Verbindung treten sollte, hat, sondern nur auf das Vorhandensein der in *p*-Stellung befindlichen Methoxylgruppe in dem einen Phenylrest zurückzuführen ist. Es ist diese Annahme mit um so grösserer Sicherheit zu machen, als bei der Einwirkung des Acetophenons auf Benzylmagnesiumchlorid, die ich mit Hrn. Wiegandt zusammen näher studirt habe, das Phenyl-benzyl-methyl-carbinol, $C_6H_5.C(CH_3)(OH).CH_2.C_6H_5$, mit grosser Leichtigkeit isolirt werden kann, obgleich das Hydroxyl sich hier an einem tertiär gebundenen Kohlenstoffatom befindet.

Dieses Phenyl-benzyl-methyl-carbinol, $C_6H_5.C(CH_3)(OH).CH_2.C_6H_5$, das aus Ligroïn in feinen, kurzen, strahlig angeordneten Kryställchen sich abscheidet, welche bei 50—51° schmelzen, ist so beständig, dass es im Vacuum (Sdp. 175° und 15 mm) ja selbst unter gewöhn-

---

[1]) Ann. d. Chem. 155, 62

[2]) Ebenda 174, 332. [3]) Diese Berichte 35, 1987 [1902].

[4]) Journ. chem. Soc. 67, 605.

[5]) Im Beilstein, 2, 1079 ist der Schmelzpunkt irrthümlich zu 42° angegeben, und dieser Druckfehler ist auch in Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen übergegangen.

lichem Druck ohne Zersetzung destillirt werden kann. Erst bei längerem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht es theilweise in α-Methylstilben, $C_6H_5.C(CH_3):CH.C_6H_5$, über; schöne, perlmutterglänzende Blättchen, welche in Uebereinstimmung mit den Angaben von Klages bei 82—83° schmelzen, und sich mit Brom zu einem Dibromid, $C_6H_5.C(CH_3)Br.CHBr.C_6H_5$, vom Schmp. 134—135° verbinden.

Es ist auffallend, dass Klages bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Desoxybenzoïn das Carbinol nicht beobachten konnte, sondern sofort das Stilben erhielt.

Ueber die weiteren Eigenschaften dieser Carbinole und der daraus erhaltenen Stilbene, sowie über das Verhalten ihrer Dibromide werden wir in Bälde weitere Mittheilungen folgen lassen.

Stuttgart. Technische Hochschule. Laborat. für allg. Chemie, Januar 1904.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 8. Februar 1904.

Vorsitzender: Hr. E. Buchner, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Reiche, M., Erlangen;
Bünz, R., »
Mehrtens, G., »
Hofmeierer, G., »
Koller, W., »
Prause, G., »
Schröppel, O., »
Achterfeld, F., »
Blume, R., Rostock;
Krug, C., »
Reimann, P., »
Möller, H., »
Biesenbach, T., »
Heyden, W., »
Lehmann, E., »
Müller, E., »
Martinsen, O., »
Santer, E., Basel;
Herter, Prof. Dr. C., New York;
Suzucki, Prof. U., Charlottenburg;
Reitz, H., Frankfurt;
Lafar, Prof. Dr. F., Wien;
Utermann, A., Charlottenburg;
Gilli, Dr. E., Florenz;
Kipper, H., Genf;
Sack, Dr. J., Paramaribo;
Ultée, A. J., Utrecht;
Haas, F. W. C. de, Bergen-op-Zoom;
Torrey, Dr. H. A., Cambridge;
Baxter, Dr. G. P., »
Clarke, L., »
Shaffer, P. A., »
Maclaurin, R. D., »
Lamb, A. B., »
Wassermann, E., Hannover;
Wilmanns, G., »
Logothetis, A., Halle;
Weissheimer, P., »
Tubandt, K., »
Coutelle, Dr. C., Elberfeld;
Rudloff, Dr. H., Bitterfeld;
Lanser, Dr. Th., Brüssel;
Willard, H. H., Ann Arbor;
Czerny, Dr. H., Berlin;
Runge, P. O., Spandau;
Sapper, Dr. E., Ludwigshafen;
Funk, C., Bern;
Hoffmann, R., Charlottenburg;
Roth, H., »
Höpfner, Dr. W., Berlin;
Isaac, E., Göttingen;
Kayser, G., »

Molinari, Prof. Dr. E., Mailand;
Schier, E., dipl. Ing.-Chem., Kümmel;
Spielfogel, Dr. M., Piotzków;
Meyer, V. J., Berlin;
Goldschmidt, H., »
Elias, F., »
Frank, P., »
Vogelsang, W., »
Behrens, J., Berlin;
Fischer, Dr. R., Steglitz;
Hesse, E., Bernburg;
Paul, D. M., Berlin;
Sachsel, E., »
Garecke, Dr. J., »
Rivolin, J., Charlottenburg;
Jebsen, G., »

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Tappen, Hans, Kesselstr. 31 p., Berlin N. (durch H. Einbeck und R. Pschorr);

Smith, Prof. Harry, Monmouth, Department of Chemistry, University, Syracuse, N. Y., U. S. A. (durch A. Noyes und A. H. Gill);

Baker, Herbert, Brereton, Christ Church, } Oxford (durch D. H. Nagel und N.V. Sidgwick);
Lambert, Bertram, Merton College, }

Gerngross, Otto, Cand. phil., Philippstr. 2 I, Berlin NW. (durch J. Colman und H. Kusel);

Altschul, Dr. Julius, Besselstr. 12 II, Berlin (durch Th. Diehl und P. Jacobson);

Doerinckel, Friedr., Steinsgraben 4, Göttingen (durch O. Wallach und W. Biltz);

Henkel, Hugo, Cand. phil., Brückenallee 23, Berlin NW. (durch W. Hinrichsen und O. Lohse).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1898, Heft 8. Braunschweig 1904.

1728. Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Wohlfahrts-Einrichtungen der —, Höchst a/M. 1904.

Der Vorsitzende: E. Buchner.

Der Schriftführer: C. Schotten.

Mittheilungen.

73. E. Rimbach: Ueber Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. (III. Mittheil.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Bonn.]

(Eingeg. am 14. Jan. 1904; mitgeth. in der Sitzung von F. W. Hinrichsen.)

Uranyldoppelsalze.

(In Gemeinschaft mit H. Bürger und A. Grewe.)

Im Anschluss an frühere Untersuchungen über Cadmiumdoppelchloride[1]) finden sich im Nachstehenden entsprechende Beobachtungen an einer Anzahl von Uranyldoppelsalzen. Für diese, in ihrer Zusammensetzung mehr oder weniger analogen Körper wurde Löslichkeit bezw. Art und Grad der Zersetzlichkeit in Wasser näher festgestellt, in der Erwartung, hierdurch den Einfluss, welchen die neben dem Uranyl noch vorhandenen positiven oder negativen Bestandtheile der Salze nach letzterer Richtung hin üben, vielleicht erkennen zu können. Das Material bestand zum Theil aus früher schon, wenigstens der Zusammensetzung nach, bekannten Körpern; daneben ist aber noch eine grössere Anzahl neu hergestellter Doppelverbindungen des Uranyls benutzt worden, deren eingehende Beschreibung gleichfalls im Folgenden gegeben ist.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit den reinen Doppelsalzen ausgeführt und die Zusammensetzung der bei den verschiedenen Temperaturen entstandenen Lösungen analytisch ermittelt. Für ausserhalb des Umwandlungsintervalles befindliche Doppelsalze ergiebt sich so naturgemäss die reine Löslichkeit, bei denjenigen Salzen, die am beobachteten Temperaturpunkt sich innerhalb des Umwandlungsintervalles befinden, also in Wasser sich zersetzen, erhält man hierdurch die Löslichkeit des Systems: Doppelsalz + der bei der Zersetzung sich abscheidenden Componente. Von den beiden für ein Doppelsalz unter diesen Umständen möglichen Lösungen wurde also diejenige studirt, welche man nach dem Vorgange Meyerhoffer's[2]) als »incongruent gesättigte« Lösung zu bezeichnen pflegt. Aus dem Gang der Zusammensetzungsänderung des in der Lösung sich vorfindenden Salzgemenges mit der Temperatur bezw. dem Zusammenfallen seiner Zu-

[1]) Rimbach, diese Berichte 30, 3073 [1897]; 35, 1298 [1902].

[2]) Meyerhoffer, diese Berichte 30, 1809 [1897]; Zeitschr. für physikal. Chem. 28, 471 [1899].

sammensetzung mit der des festen Doppelsalzes liess sich das Ende des Umwandlungsintervalles annähernd feststellen.

Wegen der Technik der Löslichkeitsbestimmungen mag auf die früheren Mittheilungen verwiesen sein. Bei sämmtlichen Bestimmungen wurde mit gewogenen Mengen von Salz und Wasser gearbeitet; dadurch war die Möglichkeit gegeben, aus der Zusammensetzung der Lösung auch die des jeweiligen Bodenkörpers rechnerisch zu ermitteln. Diese Rechnung gab Sicherheit dafür, dass im Bodenkörper wirklich beide festen Phasen neben einander bestanden, also eine absolut gesättigte Lösung vorlag. Die Anführung dieser Zahlen für die Zusammensetzung der Bodenkörper unterblieb übrigens im Nachfolgenden meistens, weil die absolute Höhe derselben für die Zusammensetzung der überstehenden Lösung ohne Belang ist.

In analytischer Hinsicht sei noch bemerkt, dass das Uran fast ausschliesslich mit Schwefelammonium als UO_2S gefällt, durch Erhitzen in der Fällungsflüssigkeit in das vorzüglich filtrirende Gemenge von Uranoxydul und Schwefel übergeführt und endlich nach dem Glühen als U_3O_8 gewogen wurde. Von mehreren, versuchsweise zur Anwendung gelangten Bestimmungsmethoden gab diese mit dem geringsten Arbeitsaufwand die übereinstimmendsten Resultate. Besondere Bestimmungsverfahren für einzelne andere Körper finden sich an den betreffenden Stellen erwähnt. Jede Analysenzahl ist das Ergebniss einer directen Bestimmung; sind von einer Verbindung mehrere Analysen angeführt, so lag jedes Mal Material aus einer gesonderten Darstellung zu Grunde.

Uranyldoppelchloride.

Uranylkaliumchlorid, $UO_2Cl_2 . 2KCl + 2H_2O$.

Das Uranylkaliumchlorid obiger Zusammensetzung ist eine der am längsten bekannten Uranyldoppelverbindungen und kann gewissermaassen als Typus dieser Körper angesehen werden. Im Jahre 1822 erhielt Arfvedson[1]) das Salz aus einer Lösung von Uranylchlorid, die mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumchlorid versetzt war. Beim Abdampfen schied sich das Doppelsalz ab und musste durch Auslesen von den Kaliumchloridkrystallen getrennt werden. Berzelius[2]) gewann dasselbe einige Jahre später rein aus einer Lösung, die Uranylchlorür und Kaliumchlorid, Ersteres jedoch im Ueberschuss gegen Kaliumchlorid, enthielt. Peligot[3]) endlich löste Kaliumdi-

---

[1]) Arfvedson, Abh. schwed. Akad. d. Wissensch. Stockholm [1822]; Pogg. Ann. 1, 270 [1824].

[2]) Berzelius, Pogg. Ann. 1, 366 [1824].

[3]) Peligot, Ann. d. Chem. 43, 279 [1842].

uranat, $K_2U_2O_7$, in starker Salzsäure und verdampfte diese Flüssigkeit zur Krystallisation. Er giebt dabei an, dass die starke Salzsäure zur Stabilität des Salzes erforderlich sei, beim Umkrystallisiren aus reinem Wasser zerfalle dasselbe in seine Componenten.

Nach diesen Angaben war es nicht zweifelhaft, dass das betreffende Salz bei mittlerer Temperatur sich innerhalb seines Umwandlungsintervalles befinde.

Das verwendete Salz war nach Peligot's Verfahren hergestellt und erwies sich bei der Analyse als obiger Formel entsprechend:

$UO_2Cl_2.2KCl + 2H_2O$.

Ber. UO_2 51.44, K 14.87, Cl 26.89.
Gef. » 51.73, 51.37, 51,32, » 14.91, 14.85, 14.93, » 26.79, 26.77, 26.76.

Das reine Doppelsalz, mit Wasser gerührt, lieferte bei verschiedenen Temperaturen Lösungen folgender Zusammensetzung[1]):

Nr.		In 100 Gew.-Th. Lösung Gew.-Th.			Atomverhältniss in der Lösung
		UO_2	Cl	K	UO_2 : Cl : K
1	0.8°	38.57	13.59	3.86	1 : 2.69 : 0.69
* 2	14.9°	33.71	13.51	—	1 : 3.06 : 1.06
3	17.5°	37.36	14.50	5.27	1 : 2.96 : 0.96
* 4	25.0°	35.01	15.26	—	1 : 3.33 : 1.33
5	41.5°	35.27	15.92	7.39	1 : 3.44 : 1.44
* 6	50.0°	34.18	16.56	—	1 : 3.71 : 1.71
7	60.0°	34.19	17.25	9.14	1 : 3.85 : 1.85
8	71.5°	33.55	17.44	9.28	1 : 3.96 : 1.96
9	78.5°	35.26	18.24	9.95	1 : 3.95 : 1.95

Aus den Zahlen für das Atomverhältniss in der Lösung ergiebt sich, dass die Verbindung $UO_2Cl_2.2KCl$ bei niederer Temperatur durch Wasser in der Art eine Zersetzung erleidet, dass die gesättigte Lösung eine Anreicherung von Uranylchlorid erfährt. Der Bodenkörper derselben besteht demnach, wie auch die Rechnung bestätigte,

[1]) Das Kalium wurde hier und auch später bei den Versuchen mit Uranylkaliumnitrat durch directes Fällen mit einem Ueberschuss von Ueberchlorsäure in der von Wense (Zeitschr. für angew. Chem. 1891, 691; 1892, 233) angegebenen Weise bestimmt. Bei der Löslichkeit des Uranyl-Chlorids wie -Nitrats in Aether konnte statt des sonst vorgeschriebenen Alkohols eine Alkohol-Aether-Mischung der Fällungsflüssigkeit zugefügt und hierdurch, wie mehrfache besondere Versuche zeigten, eine fast absolute Genauigkeit der Bestimmung erreicht werden. — Die hier und in den späteren Tafeln angesternten Zahlen sind mit einem besonderen Präparat zu ganz anderer Zeit durchgeführte Controllbestimmungen.

aus den beiden festen Phasen Uranylkaliumchlorid und Kaliumchlorid, und die angegebene Löslichkeit ist die Löslichkeit des Systems

$$UO_2Cl_2 . 2KCl, 2H_2O + KCl.$$

Die obere Grenze des Umwandlungsintervalls wird nicht weit über 60° erreicht; von dieser Temperaturgrenze an besitzt die gesättigte Lösung des Doppelsalzes die gleiche Zusammensetzung mit dem Bodenkörper; das Salz ist von da an unzersetzt in Wasser löslich.

Wie eine einfache, auf Grund der Phasenregel bezw. Gleichgewichtslehre anzustellende Betrachtung zeigt, können die in der Tafel aufgeführten, »incongruent gesättigten« Lösungen gleichzeitig auch als solche Lösungen definirt werden, die auf das in reinem Wasser zersetzliche Doppelsalz bei dem betreffenden Temperaturpunkte eine Zersetzung nicht ausüben. Es muss sich also mit ihrer Hülfe in gewissen Grenzen reines Doppelsalz gewinnen lassen, am einfachsten durch Eintragen der im richtigen molekularen Verhältniss gemischten Doppelsalzcomponenten in die betreffende Lösung bei ein wenig höherer Temperatur und Auskrystallisirenlassen am zugehörigen Temperaturpunkte. Der Versuch bestätigte auch im vorliegenden Falle diesen Schluss. Aus den Lösungen oben gegebener Zusammensetzung wurde auf diese Art bequem reines Uranylkaliumchlorid gewonnen, und ebenso konnte krystallisirtes Uranylkaliumchlorid aus ihnen bei der für die jeweilige Lösung geltenden Temperatur unverändert umkrystallisirt werden.

Eine incongruent gesättigte Lösung eines zersetzlichen Doppelsalzes unterscheidet sich nun von einer concentrirten Flüssigkeit, die durch Eintragen von Doppelsalz in Wasser gewonnen wurde, ohne dass es zur Abscheidung fester Phase kam, insofern, als jene über die normale Zusammensetzung des Doppelsalzes hinaus noch ein gewisses Quantum der einen Doppelsalzcomponente gelöst enthält, und zwar derjenigen, welche sich im Bodenkörper frei nicht vorfindet. Die erstere Lösung lässt festes Doppelsalz ungeändert, die zweite zersetzt es. Man kann also in gewissem Sinne dem Vorhandensein des Ueberschusses dieser Componente, im vorliegenden Fall dem Uranylchlorid, die zersetzungshindernde Wirkung zugute schreiben. Aber es war gleichzeitig zu beobachten, dass dieselbe Wirkung auch durch Salzsäure hervorgebracht wurde. Gibt man einer concentrirten wässrigen Lösung, die Uranylchlorid und Kaliumchlorid im molekularen Verhältniss 1:2 enthält, bei mittlerer Temperatur gleichzeitig einen Gehalt von mindestens 15 pCt. Salzsäure, so tritt beim Auskrystallisiren der in reinem Wasser sonst stets zu beobachtende Zerfall des Doppelsalzes durchaus nicht ein. Man gelangt so zu zwei

unabhängigen Methoden der Darstellung dieses Doppelsalzes; einmal Krystallisirenlassen aus einer Flüssigkeit, welche die Salzcomponenten in ganz bestimmtem, mit der Temperatur sich verschiebendem Verhältniss gelöst enthält, ein anderes Mal aus Salzsäure gewisser Minimalconcentration. Das oben erwähnte Berzelius'sche Verfahren entspricht, wenn auch nur qualitativ, der ersten Methode, das Peligot'sche ist eine Combination beider. Denn wenn Letzterer auch als nothwendig für die Entstehung des Salzes lediglich den Salzsäureüberschuss anführt, so ist doch auch in seiner aus Kaliumdiuranat hergestellten Lösung, wie die Gleichung

$$K_2U_2O_7 + 6HCl = UO_2Cl_2.2KCl + UO_2Cl_2 + 3H_2O$$

lehrt, auf je ein Mol der zur Salzbildung nothwendigen Elemente ein Mol überschüssiges Uranylchlorid vorhanden. Die Zusammensetzung der Lösung 3 bei 17.5° fordert aber einen entsprechenden Ueberschuss von 1.08 Mol Uranylchlorid. Der nur kleine Mindergehalt der Peligot'schen Lösung an UO_2Cl_2 wird dann in eben besprochener Weise durch die Gegenwart überschüssiger Salzsäure ausgeglichen.

Die eigenthümliche Erscheinung, dass für die Componente des Doppelsalzes in gewisser Richtung die freie Säure des Salzes ganz oder theilweise eintreten kann, ist allgemeinerer Natur. Genau das gleiche Verhalten liess sich hinsichtlich der Salpetersäure an den später zu beschreibenden Uranylalkalinitraten beobachten, und nachdem alsdann auch an einer Reihe anderer, im Umwandlungsintervall befindlicher Salze die Frage eingehend geprüft war, stellte es sich, wie bereits hier bemerkt sei, heraus, dass nicht nur die freie Säure in beschriebener Weise wirkt, sondern unter Umständen auch gewisse Salze derselben mit einem fremden, im Doppelsalz selbst garnicht enthaltenen Metalle. Auch aus solchen heterogenen Salzlösungen lassen sich die betreffenden wasserzersetzlichen Doppelsalze rein und unzersetzt gewinnen bezw. krystallisiren. Die, allgemein ausgedrückt, zersetzungshemmende Wirkung scheint demnach in erster Linie am negativen, weniger am positiven Bestandtheil der Componente zu haften. Die einschlägigen Versuche sollen demnächst im Zusammenhang mitgetheilt werden.

Uranylammoniumchlorid, $UO_2Cl_2.2NH_4Cl + 2H_2O$.

Das Uranylammoniumchlorid wurde zuerst von Peligot[1]) dargestellt und zwar durch Auflösen von Ammoniumdiuranat in Salzsäure. Nach der, analytisch allerdings nicht belegten Angabe dieses Autors besitzt

[1]) a. a. O.

es obige Zusammensetzung; es ist, gemäss einer späterhin von Grailich ausgeführten krystallographischen Untersuchung, isomorph mit der vorher besprochenen Kaliumverbindung.

Das zur Prüfung auf Zersetzlichkeit nöthige Material gewann man aus Uranylchlorid und Salmiak, die im Molekularverhältniss 1:2 in starker Salzsäure aufgelöst wurden. Aus der nach dem Concentriren syrupdicken sauren Lösung fällt allmählich der Körper rein aus; gut krystallisirt, jedoch ungemein löslich und dabei zerfliesslich. Die Analyse bestätigte die Annahmen von Peligot.

$UO_2Cl_2 . 2NH_4Cl + 2H_2O$.

Ber. UO_2 55.83, NH_4 7.46, Cl 29.27, H_2O 7.44.

Gef. » 54.39, 55.16, » 7.03, 7.24, » 29.49, 29.44, » 7.87, 7.82.

Durch Rühren mit Wasser bei 15° erhielt man folgende Lösung:

	In 100 g Lösung			Atomverhältniss in der Lösung	Bodenkörper
t	UO_2	NH_4	Cl	$UO_2:NH_4:Cl$	1 Mol. Doppelsalz
15°	40.67	3.51	19.15	1.00:1.59:3.59	0.4 Mol. NH_4Cl

Das Salz zersetzt sich demnach bei 15° in gleicher Richtung wie die analoge Kaliumverbindung; die Lösung reichert sich an Uranylchlorid an, und im Bodenkörper findet sich als zweite feste Phase Ammoniumchlorid.

Die Versuche auf höhere Temperaturen auszudehnen, war wegen der ungemein grossen Löslichkeit des Salzes nicht durchführbar; man wird jedoch kaum fehlgehen bei der Annahme, dass auch bei dieser Verbindung das Umwandlungsintervall gegen 70° sein Ende erreicht.

Uranylrubidiumchlorid, $UO_2Cl_2 . 2RbCl + 2H_2O$.

Die dem altbekannten Kaliumdoppelchlorid analoge Rubidiumverbindung liess sich aus Uranylchlorid und Rubidiumchlorid durch directes Zusammenbringen derselben in Lösung leicht gewinnen. Als Ausgangsmaterial wurde daher nicht das Rubidiumuranat, das ohnehin wegen des dazu erforderlichen Rubidiumhydroxyds umständlich zu erhalten ist, sondern eine Lösung von Uranylchlorid bekannten Gehaltes benutzt Aus einer Lösung der beiden Componenten in passendem Verhältniss scheidet sich beim Abdampfen das gewünschte Salz in grossen, gelbgrünen Krystallen aus. Seine Analyse ergab eine dem Kaliumsalz völlig analoge Zusammensetzung:

$UO_2Cl_2 . 2RbCl + 2H_2O$.

Ber. UO_2 43.77, Rb 27.53, Cl 22.89, H_2O 5.80.

Gef. » 43.54, 43.60, » 28.15, 27.40, » 22.56, 22.54, » 6.34, 5.93.

Hr. Privatdocent Dr. Sachs in Breslau hatte die Freundlichkeit, diese wie auch mehrere andere, im Nachfolgenden noch zu besprechende Verbindungen einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die Ausbildung der Krystalle des Uranylrubidiumchlorids gestattete nach seinen Mittheilungen eine genaue krystallographische Bestimmung nicht, doch deuteten die von ihm gefundenen Winkelwerthe, sowie die optischen Erscheinungen auf das asymmetrische System hin. Das Salz ist demnach, wie zu erwarten, wohl isomorph mit den vorher besprochenen Kalium- bezw. Ammonium-Doppelchloriden, deren Zugehörigkeit zum asymmetrischen System aus den Messungen von de La Provostaye und Rammelsberg bezw. Grailich hervorgeht.

Chemisch verhält sich das Salz dem Kaliumsalz völlig analog. Beim Glühen schmilzt es, es entweicht Chlorwasserstoff, während Uranoxyduloxyd und Rubidiumchlorid zurückbleiben.

Einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Salzen finden wir jedoch in ihrem Verhalten gegen Wasser.

Löslichkeit von $UO_2Cl_2.2RbCl + 2H_2O$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden					Atomverhältniss in der Lösung $UO_2 : Rb : Cl$
		UO_2	Rb	Cl	$UO_2Cl_2.2RbCl$ aus der Analyse	$UO_2Cl_2.2RbCl$ durch directes Abdampfen	
1	24.8°	a) 27.12	16.68	13.85	57.71	58.18	1 : 1.96 : 3.90
		b) 27.25	16.55	13.83	57.89	—	1 : 1.95 : 3.89
2	80.3°	a) 30.69	19.13	15.86	65.79	65.80	1 : 1.98 : 3.95
		b) 30.68	—	15.84	65.68	—	1 : — : 3.96

Die Zahlen zeigen, dass das Rubidiumsalz bei höherer wie bei niederer Temperatur durch Wasser eine Zersetzung nicht erleidet, also in den beobachteten Grenzen sich ausserhalb seines Umwandlungsintervalls befindet. Es muss sich daher auch aus Wasser beliebig oft unverändert umkrystallisiren lassen. Ein mehrfach umkrystallisirtes Präparat ergab folgende Zusammensetzung:

$UO_2Cl_2.2RbCl + 2H_2O$.

Ber. UO_2 43.77, Rb 27.53, Cl 22.89, H_2O 5.80.
Gef. » 43.84, » 27.89, » 22.81, 22.78, » 5.79.

Uranylcäsiumchlorid, $UO_2Cl_2 . 2CsCl$.

Die den besprochenen Salzen analoge Cäsiumverbindung ist bereits früher von Wells und Boltwood[1]) dargestellt worden. Sie erhielten stets dasselbe Salz, mochten sie ihre Versuche derart variiren, dass sie die Lösung der Componenten mit starker Salzsäure versetzten oder mit einem Ueberschuss je einer der Componenten. Ueber eine etwaige Zersetzlichkeit beim Umkrystallisiren des Doppelsalzes machen die Autoren keine Angaben, jedoch war nach den Entstehungsweisen des Salzes anzunehmen, dass entsprechend der Rubidiumverbindung auch dieser Körper sich ausserhalb seines Umwandlungsintervalls befindet. Die Versuche bestätigen diese Annahme.

Einmal krystallisirt das Salz aus der Lösung seiner Componenten, die im Verhältniss der durch obige Formel gegebenen Mengen gemischt sind, rein aus.

$UO_2Cl_2 . 2CsCl$.

Ber. UO_2 39.97, Cs 39.13, Cl 20.90, H_2O —.,
Gef. » 39.91, 39.94, » 38.80, 39.12, » 21.29, 21.26, » 0.19.

Im Gegensatz zur Kalium- und Rubidium-Verbindung krystallisirt das Cäsiumsalz, was bereits Wells und Boltwood fanden, wasserfrei.

Ferner zeigen in der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung des Salzes Lösung und Bodenkörper gleiche Zusammensetzung.

Löslichkeit von $UO_2Cl_2 . 2CsCl$.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden				Atomverhältniss in der Lösung UO_2 : Cs
	UO_2	Cs	$UO_2Cl_2 . 2CsCl$ ber. aus der Analyse	$UO_2Cl_2 . 2CsCl$ gef. durch directes Abdampfen	
29.75°	a) 22.12	22.37	56.24	55.99	1 : 2.06
	b 22.10	22.64	55.89	—	1 : 2.09

Auch ein Umkrystallisiren aus Wasser ändert die Zusammensetzung des Salzes nicht. Ein mehrfach umkrystallisirtes Salz lieferte folgende Zahlen:

$UO_2Cl_2 . 2CsCl$. Ber. UO_2 39.97, Cs 39.13.
Gef. » 39.91, » 39.38.

Uranylcäsiumchlorid zersetzt sich beim Glühen genau wie seine früher besprochenen Analogen. Es entweicht Chlorwasserstoff, und im Rückstand bleibt neben Cäsiumchlorid Uranoxyduloxyd.

[1]) Wells und Boltwood, Zeitschr. für anorgan. Chem. 10, 181 [1895].

Von anderen Basen, sowohl anorganischen wie organischen, wurde vor allem das Verhalten der Uranylverbindungen gegen Hydroxylamin und Hydrazin geprüft. Von Verbindungen von Hydroxylamin mit Uransäure erhielt K. A. Hofmann[1]) sowohl aus Uransäure wie aus Uranylnitrat durch wässrige Hydroxylaminlösung in starkem Ueberschuss eine in gelben Platten krystallisirende Verbindung von Hydroxylaminuranat, $UO_4(NH_4O)_2 + H_2O$.

Denselben Körper gewann er auch so, dass er zunächst Hydroxylaminammoniakuranat, $UO_4(NH_4O)_2.2NH_3$, herstellte und diesem durch Wasser oder eine begrenzte Menge Essigsäure lediglich das Ammoniak entzog. Bei Verwendung einer grösseren Menge Essigsäure gelangte ein schön krystallisirendes Doppelsalz, Uranylhydroxylaminacetat, zur Abscheidung. Derartige Hydroxylamindoppelverbindungen sind also existenzfähig, und in der That gelang auch die Darstellung des letzteren Salzes nach der angegebenen Methode ohne Schwierigkeiten. Dagegen waren die Bemühungen, durch Auflösen des Hydroxylaminuranats, $UO_4(NH_4O)_2$, in überschüssiger Salzsäure die dem Kaliumdoppelchlorid analoge Hydroxylaminverbindung, $UO_2Cl_2.2NH_4OCl$, darzustellen, nicht von Erfolg begleitet. Ebenso gelang es nicht, durch directes Zusammenbringen der Einzelsalze mit einem Ueberschuss an Salzsäure die Doppelverbindung zu gewinnen. Stets, auch bei grossem Ueberschuss an Salzsäure, schied sich aus der Lösung ein Gemenge von salzsaurem Hydroxylamin und Uranylchlorid ab. Wohl aber liess sich auf diese Weise das unten noch zu besprechende Doppelsulfat erhalten.

Gänzlich ergebnisslos verliefen alle Bemühungen, mit Hydrazin das salzsaure und das schwefelsaure Doppelsalz zu gewinnen; stets trat hierbei eine Reduction des Uranyls ein.

Wie sich Uransäure auch mit manchen organischen Basen zu Uranaten vereinigt, so entstehen auch aus Methylamin-, Dimethylamin- und Trimethylamin-Chlorhydrat mit UO_2Cl_2 gelbgrün gefärbte, undeutlich krystallisirende, sehr zerfliessliche Doppelverbindungen. Dieselben sind, so viel sich aus einer einzelnen, mit Uranyltrimethylaminchlorid ausgeführten Analyse schliessen lässt, den Alkalidoppelsalzen entsprechend zusammengesetzt:

$UO_2Cl_2.2N(CH_3)_3.HCl$. Ber. UO_2 50.89. Gef. UO_2 51.14.

Die Analyse bot wegen der starken Zerfliesslichkeit des Salzes Schwierigkeiten. Aus gleichem Grunde wurde auch auf die nähere Prüfung dieser Körper verzichtet.

[1]) K. A. Hofmann, Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 75.

Nach dieser Richtung hin besser zu handhaben waren die Doppelverbindungen von Uranylchlorid und Tetraalkylammoniumchloriden.

Uranyltetramethylammoniumchlorid, $UO_2Cl_2.2N(CH_3)_4Cl$.

Das Salz konnte leicht aus den Componenten, die in einem der obigen Formel entsprechenden molekularen Verhältniss standen, dargestellt werden.

$UO_2Cl_2.2N(CH_3)_4Cl$.	Ber. UO_2	48.35,	Cl 25.29.
	Gef. »	48.28, 48.08,	» 25.16, 25.21.

Die krystallographische Untersuchung der wohlausgebildeten, kräftig fluorescirenden Krystalle durch Hrn. Dr. Sachs ergab:

»Krystallsystem: Quadratisch.
Axenverhältniss: a : c = 1 : 0.9057.
Beobachtete Formen: c = {001}, 0 = {111}, m = {100}.

Die grünlichgelben, wenig zerfliesslichen, glas- bis fett-glänzenden Krystalle treten oft in sehr verzerrter Ausbildung auf.

	Ber.	Beob.
$0:0 = (111):(1\bar{1}1)$	—	*67° 45'.
$0:0 = (111):(11\bar{1})$	75° 58'	76° 4'.

Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Pyramide.«

Löslichkeit von $UO_2Cl_2.2N(CH_3)_4Cl$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden				Atomverhältniss in der Lösung UO_2 : Cl
		UO_2		$UO_2Cl_2.2N(CH_3)_4Cl$ aus der Analyse	$UO_2Cl_2.2N(CH_3)_4Cl$ durch directes Abdampfen	
1	29.8°	a) 19.86	10.44	41.19	41.37	1 : 4.02
		b) 19.84	10.45	41.17	—	—
2	80.7°	a) 20.21	10.51	41.66	42.25	1 : 3.98
		b) 20.27	10.55	41.81	—	—

Uranyltetramethylammoniumchlorid bleibt demnach bei gewöhnlicher und höherer Temperatur in Berührung mit Wasser unzersetzt, ist also ausserhalb seines Umwandlungsintervalls.

Uranyltetraäthylammoniumchlorid, $UO_2Cl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$.

Uranyltetraäthylammoniumchlorid entsteht leicht durch Krystallisation einer im molekularen Verhältniss gemischten Lösung der Einzel-

salze. Die Analyse der wohlausgebildeten, wasserfreien Krystalle ergab:

$UO_2Cl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$. Ber. UO_2 40.31, Cl 21.08, H_2O —.
Gef. » 40.16, 40.02, » 20.90, 20.85, » 0.05.

Die krystallographischen Constanten der Verbindung sind folgende:

»Krystallsystem: Quadratisch.

(Isomorph mit der entsprechenden Methylverbindung.)

Axenverhältniss: a : c = 1 : 0.9094.

Beobachtete Formen: c = {001}, o = {111}, m = {100}.

Farbe, Glanz, Zerfliesslichkeit und Habitus wie bei der Methylverbindung.

	Ber.	Beob.
$o : o = (111 : 1\bar{1}1)$	—	*67° 52
$o : o = (111 : 11\bar{1})$	75° 44	75° 45.

Vorzügliche Spaltbarkeit nach der Pyramide.« (Sachs.)

Bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur mit Wasser in Berührung gebracht, erleidet das Salz, analog der Tetramethylverbindung, keine Zersetzung.

Löslichkeit von $UO_2Cl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden: UO_2	Cl_2	$UO_2Cl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$ aus der Analyse	$UO_2Cl_2.2N(C_2H_5)_4Cl$ durch directes Abdampfen	Atomverhältniss in der Lösung UO_2 : Cl
1	27.1°	a) 15.04	7.80	37.15	37.66	1 : 3.97
		b) 15.01	7.82	37.16	—	1 : 3.99
2	80.7°	a) 15.11	7.81	37.30	37.80	1 : 3.96
		b) 15.14	7.75	37.16	—	1 : 3.91

Auch mit Pyridin wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Beim Versetzen einer Uranylnitratlösung mit überschüssigem Pyridin fiel Pyridinuranat als gelbes Pulver aus. Seine Zusammensetzung variirte jedoch bei jeder Darstellung. Mit Salzsäure bildet dieses Pyridinuranat ein Doppelsalz, aber die ausserordentliche Hygroskopicität desselben gestattete keine nähere Untersuchung.

Uranyldoppelnitrate.

Nach einer von Mendelejeff[1]) gelegentlich gemachten Angabe bilden Uranylnitrate mit Alkalinitraten Doppelsalze. Ueber Zusam-

[1]) Mendelejeff, Ann. d. Chem. 168, 61 [1873].

mensetzung und Natur dieser Doppelsalze finden sich jedoch in der Literatur keine näheren Angaben. Analog der Bildung des Uranylkaliumchlorids aus einer überschüssiges Uranylchlorid enthaltenen Lösung wurde die Herstellung dieser Doppelnitrate zunächst gleichfalls unter Verwendung des Alkalidiuranats als Ausgangsmaterial vorgenommen.

Uranylkaliumnitrat, $UO_2(NO_3)_2.KNO_3$.

Löste man Kaliumdiuranat in einer eben genügenden Menge Salpetersäure, so schied die Flüssigkeit beim Verdunsten stets die Componenten von einander getrennt aus; wurde jedoch ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure der Lösung hinzugefügt, so erhielt man das Doppelsalz wohl krystallisirt.

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2.KNO_3$		Gefunden		
UO_2	54.56	54.62	54.52	54.52.
K	7.88	7.94	7.90	7.60.
NO_3	37.56 [1])	36.45	37.81	—
H_2O	—	0.51	0.69	—

Das Uranylkaliumnitrat krystallisirt demnach wasserfrei, ist jedoch ein recht hygroskopischer Körper. Bei kurzem Verweilen an der Luft trüben sich die Krystallflächen, während sich zugleich eine deutliche Gewichtszunahme constatiren lässt. Man darf daher das Salz nicht zu lange an der Luft liegen lassen.

»Krystallsystem: Rhombisch.

Axenverhältniss: a : b : c = 0.7015 : 1 : 1.1560.

Beobachtete Formen: c = {001}, b = {010}, c = {111}.

Die grünlichgelben, stark zerfliesslichen Krystalle sind meist tafelig nach Basis oder Längsfläche ausgebildet, bisweilen halten sich Pyramiden- und Pinakoïd-Flächen das Gleichgewicht.

	Ber.	Beob.
$o:o = (11\bar{1}):(1\bar{1}1)$	—	*61° 54
$o:o = (111):(11\bar{1})$	—	*52° 50
$o:o = (111):(\bar{1}11)$	94° 18	94° 9.

Die optische Untersuchung ergab Folgendes: Die Längsfläche ist Ebene der optischen Axen. Der spitze optische Axenwinkel tritt durch die (nicht

---

[1]) Hier wie im Folgenden wurde die Salpetersäure mittels einer Aluminiumkupferzink-Legierung (Devarda, Zeitschr. für analyt. Chem. 33, 113 [1894]) zu Ammoniak reducirt und dieses nach dem Abdestilliren alkalimetrisch gemessen.

ausgebildete) Querfläche aus. Derselbe wurde für gelbes Licht in Cedernholzöl (dessen Brechungsquotient $n_D = 1.5033$) zu 44° 34' gemessen.«

(Sachs.)

Beim Rühren mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen lieferte das Doppelsalz folgende Lösungen:

Löslichkeit von $UO_2(NO_3)_2.KNO_3 + KNO_3$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung					Atomverhältniss in der Lösung
					Gesammtsalzmenge		
		UO_2	K	NO_3	aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	$UO_2 : NO_3 : K$
1	0.5°	31.98	1.72	—	—	—	1 : 2.37 : 0.37
2	13.0°	33.40	2.74	—	—	—	1 : 2.57 : 0.57
*3	25.0°	a) 37.08	4.05	23.49	64.46	65.18	1 : 1.60 : 0.76
		b) 37.06	3.98	23.46	—	—	1 : 1.60 : 0.76
4	45.0°	42.18	5.16	—	—	—	1 : 2.84 : 0.84
5	59.0°	41.65	6.03	—	—	—	1 : 3.00 : 1.00
*6	80.6°	a) 43.72	6.42	—	80.27	80.25	1 : 3.02 : 1.02
		b) 43.70	6.34	—	80.03	—	1 : 3.01 : 1.01

Die Spalte der Atomverhältnisse zeigt, und die rechnerische Controlle der Zusammensetzung der Bodenkörper bestätigt dies, dass bei niederer Temperatur eine Zersetzung des Uranylkaliumnitrats dahin eingetreten ist, dass sich im Bodenkörper neben unzersetztem Doppelsalz Kaliumnitrat abscheidet; die Lösung selbst ist an Uranylnitrat angereichert.

Aus der Uebereinstimmung der Gewichte der durch die Analyse in der Lösung gefundenen Salzmengen und des Abdampfrückstandes der Lösung ergiebt sich ferner, dass bei der Zersetzung des Doppelsalzes nicht etwa Uransäurebildung im Bodenkörper und Salpetersäureabspaltung in die Lösung hinein erfolgt. In diesem Falle müssten durch die Verflüchtigung der Salpetersäure Gewichtsdifferenzen auftreten.

Bei ca. 60° ist das Ende des Umwandlungsintervalls des Salzes erreicht. Im Einklang hiermit steht es, dass beim Eindampfen der wässrigen Lösung der Einzelsalze auf dem kochenden Wasserbade das Doppelsalz unverändert sich auskrystallisiren lässt.

Das Uranylkaliumnitrat ist daher, wie besondere Versuche noch darthaten, auf verschiedene Arten erhältlich: bei höherer Temperatur (etwa 80°) durch einfaches Eindunsten der neutralen Lösung der

Einzelsalze im Molekularverhältniss 1 : 1, bei niederer Temperatur durch Eintragen dieser Componenten im Verhältniss 1 : 1 in eine je nach der Temperatur wie die oben angeführten Lösungen zusammengesetzte Flüssigkeit, endlich auch durch Auflösen der Componenten im Verhältniss 1 : 1 in starker Salpetersäure (Minimalconcentration 26 pCt. HNO_3) und Verdunstenlassen.

Uranylammoniumnitrat, $UO_2(NO_3)_2, NH_4.NO_3$.

Das Uranylammoniumnitrat wurde gleichfalls aus in einem Ueberschuss an Salpetersäure gelöstem Ammoniumdiuranat gewonnen. Die erhaltenen Krystalle müssen ihrer hygroskopischen Eigenschaften wegen vor längerem Verweilen in feuchter Luft bewahrt werden. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der der Kaliumverbindung; ebenso wie diese krystallisirt es wasserfrei.

Berechnet für $UO_2(NO_3)_2, NH_4.NO_3$		Gefunden			
UO_2	57.10	57.11	57.21	56.64	56.64.
NH_4	3.79	3.65	3.57	3.83	3.78.
NO_3	39.11	39.21	—	—	—
H_2O	—	0.11	—	—	—

An den Krystallen des bei den verschiedenen Darstellungen gewonnenen Uranylammoniumnitrats konnte Hr. Dr. Sachs einen interessanten Dimorphismus beobachten. Unter welchen Bedingungen die eine oder andere Form erhalten wird, ist nicht angebbar.

»Dimorph.: Rhombisch, isomorph mit dem Kaliumsalze, und hexagonal-rhomboëdrisch, wahrscheinlich isomorph mit dem entsprechenden Rubidium- und Cäsium-Salze (s. im Nachfolgenden). Nur die rhombische Modification war messbar.

Axenverhältniss: $a : b : c = 0.7008 : 1 : 1.1419$.
Beobachtete Formen: $c = \{001\}$, $b = \{010\}$, $0 = \{111\}$.

Farbe und Habitus wie beim Kaliumsalz, Zerfliesslichkeit noch stärker als bei diesem.

	Ber.	Beob.
$0 : 0 = (111) : (1\bar{1}1)$	—	*61° 40
$0 : 0 = (111) : (11\bar{1})$	—	*53° 20
$0 : 0 = (111) : (\bar{1}11)$	94° 6	94° 15.

Die optische Untersuchung der rhombischen Modification ergab die völlige Uebereinstimmung mit dem Kaliumsalze. Der spitze Winkel der optischen Axen fand sich für gelbes Licht im Cedernholzöl ($n_D = 1.5083$) zu 44° 40'.«

Löslichkeit von $UO_2(NO_3)_2 . NH_4 . NO_3 + UO_2(NO_3)_2$.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung				Atomverhältniss in der Lösung $UO_2 : NH_4 : NO_3$
		UO_2	NH_4	Gesammtsalzmenge aus der Analyse	Gesammtsalzmenge aus dem Abdampfrückstand	
1	0.5°	29.71	2.92	—	—	1 : 1.47 : 3.47
2	13.5°	32.35	3.42	—	—	1 : 1.58 : 3.58
*3	24.9°	a) 36.40	3.54	68.72	69.10	1 : 1.47 : 3.47
		b) 36.53	3.54	68.97	—	1 : 1.46 : 3.46
4	35.0°	42.07	3.44	—	—	1 : 1.22 : 3.22
5	59.0°	44.37	2.90	—	—	1 : 0.98 : 2.98
*6	80.7°	a) 44.90	2.98	78.76	79.13	1 : 1.00 : 3.00
		b) 45.01	2.98	78.79	—	1 : 0.99 : 2.99

Gerade wie das Kaliumsalz zerfällt auch die Ammoniumverbindung bei niederer Temperatur in Berührung mit Wasser, bei ca. 60° befindet sie sich gleichfalls bereits ausserhalb ihres Umwandlungsintervalls.

In dem Falle des Ammoniumsalzes reichert sich jedoch die Lösung an Ammoniumnitrat an, und der Bodenkörper ist ein Gemenge von Doppelsalz und Uranylnitrat. Derselbe bestand z. B., wie die Rechnung ergab, in obigem Versuche den absoluten Mengen nach aus 3 75 Millimol $UO_2(NO_3)_2, NH_4 . NO_3$ und 10.12 Millimol $UO_2(NO_3)_2$.

Uranylrubidiumnitrat, $UO_2(NO_3)_2 . RbNO_3$.

Da die Herstellung des zur Darstellung des Uranats nothwendigen Rubidiumhydroxyds umständlich ist, so wurde versucht, zur Gewinnung der Rubidiumverbindung Uranylnitrat und Rubidiumnitrat im molekularen Verhältniss aus überschüssiger Salpetersäure auskrystallisiren zu lassen. In der That entstand so das Doppelsalz.

$UO_2(NO_3)_2 . RbNO_3$.

Ber.	UO_2 50.01,	NO_3 34.26,	Rb 15.73,	H_2O —
Gef.	» 49.99, 50.09,	» 34.59,	» 15.80, 15.59,	» 0.30.

Ueber die Krystallform des Salzes theilt Hr. Dr. Sachs Folgendes mit:

»Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch.

Axenverhältniss: $a : c = 1 : 1.0074$.

Beobachtete Formen: $R = \{10\bar{1}1\}$, $m = \{11\bar{2}0\}$.

Die grünlich gelben Krystalle sind weniger zerfliesslich als die des Kaliumsalzes und fast stets säulenförmig nach der Verticalaxe ausgebildet.

		Ber.	Beob.
R:m	= $(10\bar{1}1):(11\bar{2}0)$	—	*48° 57′
R:R	= $(10\bar{1}1):(\bar{1}101)$	82° 6′	82° 6′
R:m	= $(10\bar{1}1):(1\bar{2}10)$	90° 0′	89° 55′.«

Die Zersetzlichkeit des Salzes in Wasser verläuft in völlig gleicher Richtung wie die des Kaliumsalzes; bei höherer Temperatur (80°) ist es unzersetzlich löslich, bei mittlerer Temperatur zerlegt es sich mit Wasser in einen aus Doppelsalz und Rubidiumnitrat bestehenden Bodenkörper (derselbe zeigte in Versuch I die Zusammensetzung von 8.73 Millimol $UO_2(NO_3)_2 . RbNO_3$ und 17.7 Millimol $RbNO_3$), während die überstehende Lösung sich an Uranylnitrat anreichert.

Löslichkeit von $UO_2(NO_3)_2 . RbNO_3 + RbNO_3$.

No.	t	in 100 Gew.-Th. Lösung					Atomverhältniss in der Lösung $UO_2:NO_3:Rb$
		Gew.-Th.			Gesammtsalzmenge		
		UO_2	NO_3	Rb	aus der Analyse	aus dem Abdampfrückstand	
1	25.0°	a) 35.42	19.72	4.63	59.57	61.87	1 : 1.40 : 0.42
		b) 35.40	19.76	4.67	59.64	—	1 : 1.40 : 0.47
2	80.0°	a) 34.64	—	11.01	69.46	69.55	1 : 3.01 : 1.01
		b) 34.68	—	11.01	69.52	—	1 : 3.01 : 1.01

Ausser der angegebenen Darstellungsweise aus stark salpetersaurer Lösung der Componenten konnte das Salz auch durch Eintragen eines Gemisches der Einzelsalze im molekularen Verhältniss in eine Flüssigkeit der Zusammensetzung der Lösung 1 leicht in reinem Zustand gewonnen werden.

$UO_2(NO_3)_2 . RbNO_3$. Ber. UO_2 50.01, Rb 15.73.
Gef. » 50.13, » 15.59.

Uranylcäsiumnitrat, $UO_2(NO_3)_2 . CsNO_3$.

Auch das Uranylcäsiumnitrat liess sich aus den Lösungen der beiden Einzelsalze unter Zusatz von überschüssiger starker Salpetersäure gut krystallisirt gewinnen.

$UO_2(NO_3)_2 . CsNO_3$.
Ber. UO_2 45.99, NO_3 31.54, Cs 22.51, H_2O —
Gef. » 45.55, 45.88, » 31.56, » 22.39, 22.30, » 0.25.

Nach den Bestimmungen des Hrn. Dr. Sachs ist das Salz isomorph mit der Rubidiumverbindung.

»Krystallsystem: Hexagonal-rhomboëdrisch (isomorph mit dem entsprechenden Rubidiumsalz).

Axenverhältniss: a:c = 1:1.0117.

Beobachtete Formen: R = {10$\bar{1}$1}, m = {11$\bar{2}$0}.

Farbe, Zerfliesslichkeit und Habitus wie beim Rubidiumsalze.

	Ber.	Beob.
R:m = (10$\bar{1}$1) : (11$\bar{2}$0)	—	*48° 52′
R:R = (10$\bar{1}$1) : ($\bar{1}$101)	82° 16′	82° 10′
R:m = (10$\bar{1}$1) : (1$\bar{2}$10)	90° 0′	89° 52′.«

Bei mittlerer Temperatur bildet sich auch hier in der gesättigten Lösung des Salzes ein aus Doppelsalz und Cäsiumnitrat bestehender Bodenkörper, während in der Lösung selbst Uranylnitrat sich anreichert. (Bodenkörper 5.10 Millimol $UO_2(NO_3)_2.CsNO_3$, 4.44 Millimol $CsNO_3$.)

Löslichkeit von $UO_2(NO_3)_2.CsNO_3 + CsNO_3$.

t	in 100 Gew.-Th. Lösung				Atomverhältniss in der Lösung UO_2 : Cs
	UO_2	Cs	Gesammtsalzmenge	aus dem Abdampfrückstand	
16.1	a) 31.40	6.79	55.70	56.90	1 : 0.44
	b) 31.38	6.39	55.09	—	1 : 0.42

Materialmangel hinderte an der Ausführung einer Löslichkeitsbestimmung bei höherer Temperatur; es ist jedoch wohl als sicher anzunehmen, dass die Cäsiumverbindung gegenüber den analogen Verbindungen des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums keine Ausnahme machen, bei höherer Temperatur also Wasser gegenüber völlig stabil sein wird.

Eine weitere Reihe von Versuchen, Uranyldoppelsalze auch mit Natrium- und Lithium-Nitrat herzustellen, blieb ohne Erfolg. Es scheint diese Fähigkeit von den Alkalimetallen nur den bis jetzt besprochenen eigen zu sein. Die allgemeine Angabe Mendelejeff's, dass Uranylnitrat mit Alkalinitraten Doppelsalze bilde, wäre demnach wohl in dieser Weise einzuschränken.

Uranyldoppelsulfate.

Von den Uranyldoppelsulfaten sind bis jetzt das Kalium- und Ammonium-Salz bekannt. Das Erstere wurde bereits von Arfvedson[1])

[1]) Arfvedson, Pogg. Ann. 1, 262 [1824].

und später von Berzelius[1]) dargestellt, und ihm von Berzelius nach den übrigens ziemlich schwankenden Analysenzahlen die Zusammensetzung $UO_2SO_4.K_2SO_4 + 2H_2O$ beigelegt. Das Ammoniumsalz fand Péligot[2]); er gab ihm die analoge Formel $UO_2SO_4.(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$, und es liessen sich auch durch de La Provostaye[3]) die krystallographischen Constanten dieses Körpers (monoklines System) wenigstens angenähert feststellen. Vom Kaliumsalz bemerkt Péligot, dass es schwer sei, hier definirte Producte zu erhalten, da die Componenten in verschiedenen Verhältnissen zusammenzutreten scheinen. Ebelmen[4]) endlich studirte dieselben Verbindungen, fand jedoch nur ein einziges Kaliumsalz und zwar von der durch Berzelius angegebenen Zusammensetzung.

Uranylkaliumsulfat, $(UO_2)SO_4.K_2SO_4 + 2H_2O$.

Die Darstellung erfolgte durch Lösen von Kaliumdiuranat in Schwefelsäure, wie auch durch Zusammenbringen der Componenten im richtigen Verhältniss und Verdunstenlassen im Vacuum. Stets schied sich auf diesen verschiedenen Wegen nur das Berzelius-Ebelmen'sche Salz aus.

Berechnet für $UO_2SO_4.K_2SO_4.2H_2O$.		Gefunden.				
UO_2	46.88	46.98	46.62	46.58	46.87	46.74.
SO_4	33.30	32.93	32.70	33.98	33.62	33.50.
K	13.57	13.63	—	—	13.61	13.62.
H_2O	6.25	6.42	7.20	7.08	6.88	7.02.

Bei den Löslichkeitsversuchen erwies sich das Salz als gegen Wasser ganz beständig.

No.	t	In 100 Gew.-Th. Lösung					Atomverhältniss in der Lösung $UO_2 : SO_4 : K$
		UO_2	SO_4	K	Gesammtsalzmenge aus der Analyse	Gesammtsalzmenge aus dem Abdampfrückstand	
1	25.0°	a) 5.215	—	1.496	10.38	10.73	1 : — : 1.99
		b) 5.176	—	1.524	10.44	—	1 : — : 2.04
2	70.5°	11.65	8.15	—	23.13	24.73	1 : 1.98 : —

[1]) Berzelius, Pogg. Ann. 1. 363 [1824].
[2]) Péligot, Ann. Chim. Phys. [3] 5, 43 [1842].
[3]) de La Provostaye, Ann. Chim. Phys. [3] 5, 51 [1842].
[4]) Ebelmen, Ann. d. Chem. 43, 307 [1842].

Auch bei mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser verändert sich, wie die Analyse der so behandelten Probe V (s. oben) zeigt, die Verbindung durchaus nicht.

Uranylammoniumsulfat, $(UO_2)SO_4.(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

Auf analoge Weise wie das vorhergehende Salz gewonnen, besitzt der Körper die durch die angeführte Formel geforderte Zusammensetzung und ist, wie sein Verhalten beim Umkrystallisiren zeigt, gleichfalls gegen Wasser stabil.

	Berechnet für $(UO_2)SO_4.(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.	Gefunden			
UO_2	50.58	49.22	49.36	50.42	(nach mehrmaligem Umkrystallisiren)
NH_4	6.76	6.84	6.82	6 80.	
SO_4	35.92	36.12	36.10	36.10.	
H_2O	6.74	8.35	7.25	7.20.	

Uranylrubidiumsulfat, $(UO_2)SO_4.Rb_2SO_4 + 2H_2O$.

Die bis dahin nicht bekannte Rubidiumverbindung zeigt analoge Zusammensetzung und gleiches Verhalten gegen Wasser wie die soeben beschriebenen Salze. Concentrirte Lösungen von Uranylsulfat und Rubidiumsulfat, in passendem Verhältniss zusammengebracht, lassen den etwas schwer löslichen Körper sofort ausfallen. Ein Umkrystallisiren aus Wasser verändert, wie die Analyse von Probe II zeigt, die Zusammensetzung nicht.

$(UO_2)SO_4.Rb_2SO_4 + 2H_2O$.

Ber. UO_2 40.42, SO_4 28.70, Rb 25.52, H_2O 5.38.

Gef. » 39.60, 40.20, » 28.75, 28.70, » 25.48, 25.52, » 5.63, 5.70.

Alle drei Doppelsalze bilden grünliche, luftbeständige, stark fluorescirende Krystalle; die Ausbildung der Letzteren ist jedoch zu mangelhaft, als dass sie zur Messung hätten dienen können.

Uranyldikaliumsulfat, $(UO_2)SO_4.2K_2SO_4 + 2H_2O$.

Die oben erwähnte Vermuthung Péligot's, Uranylsulfat und Kaliumsulfat könnten vielleicht in verschiedenen Verhältnissen zusammentreten, ist in der That zutreffend. Löst man Uranylsulfat mit einem Ueberschuss von Kaliumsulfat, etwa im Molekularverhältniss 1 : 3, in heissem Wasser und lässt heiss auskrystallisiren, so erhält man ein gut krystallisirtes Salz obiger Zusammensetzung. Aus der abgegossenen Mutterlauge krystallisirt dann weiter das gewöhnliche $(UO_2)SO_4.K_2SO_4 + 2H_2O$.

	Berechnet für $(UO_2)SO_4.2K_2SO_4 + 2H_2O$.	Gefunden			
UO_2	36.06	35.62	35.49	35.91	35.96.
K	20.84	—	20.62	20.76	20.72.
SO_4	38.36	38.02	37.53	37.80	37.86.
H_2O	4.79	4.70	4.75	4.72	4.72.

Dieses Salz, das der Kürze halber im Folgenden Disalz genannt sei, ist jedoch durchaus nicht, wie das zugehörige Monosalz $(UO_2)SO_4 . K_2SO_4 + 2 H_2O$ gegen Wasser stabil, es befindet sich vielmehr, wie die Rührversuche zeigen, in weiten Grenzen innerhalb seines Umwandlungsintervalls.

Löslichkeit von $(UO_2)SO_4 . 2 K_2SO_4 + 2 H_2O + (UO_2)SO_4 . K_2SO_4 + 2 H_2O$.

No.	t	In 100 Gewichtstheilen Lösung Gewichtstheile UO₂	K	SO₄	Atomverhältniss in der Lösung UO₂ :	K :	SO₄	Zusammensetzung des Bodenkörpers in Molekularprocenten Monosalz	Disalz
1	14.0°	0.85	4.19	5.71	1.00 :	35.75 :	18.88	29	71
2	50.0°	6.70	8.15	12.37	1.00 :	5.20 :	8.40	76	24
3	80.0°	14.29	8.54	15.53	1.00 :	4.13 :	3.06	12	88

Die Zersetzung verläuft, wie die Tafel ergiebt, so, dass sich die Lösung an Kaliumsulfat anreichert. Im Bodenkörper findet sich daher das Verhältniss $K/UO_2 < 4$, und der Bodenkörper ist ein Gemenge von Disalz und dem, wie oben dargethan, im ganzen beobachteten Temperaturintervall wasserbeständigen Monosalz. Mit steigender Temperatur ist bei 80° das Ende des Umwandlungsintervalls nicht ganz, doch beinahe erreicht, und wir haben also ein Gleichgewicht

$$(UO_2)SO_4 . 2 K_2SO_4 \rightleftarrows (UO_2)SO_4 . K_2SO_4 + K_2SO_4,$$

welches sich mit steigender Temperatur von rechts nach links, mit fallender umgekehrt verschiebt. Die Erscheinung entspricht völlig der früher bei den Cadmiumtetrasalzen[1]) beobachteten.

Aus der Existenz dieses Disalzes und seiner mit Wasser eintretenden Zersetzung erklären sich vielleicht die Schwierigkeiten, die Berzelius und Péligot bei den Darstellungen und Analysen des Monosalzes $(UO_2)SO_4 . K_2SO_4$ aufgestossen sind.

Entsprechende Verbindungen mit Ammonium bezw. Rubidium haben sich bis jetzt rein nicht erhalten lassen; es krystallisirten auch in der Hitze stets Salze, die entweder Monosalz (s. oben) waren, oder der Analyse nach als Gemenge von diesem mit Disalz angesehen werden mussten. Die betreffenden Di-Körper existiren also, sind aber wohl noch zersetzlicher als das Kaliumsalz.

Uranylhydroxylaminsulfat, $2 (UO_2)SO_4 . (NH_2 . OH)_2 . H_2SO_4 + 5 H_2O$.

Aus einer Lösung von Uranylsulfat und Hydroxylaminsulfat, in einem der Formel entsprechenden molekularen Verhältniss, wurde das

[1]) Rimbach, a. a. O.

Salz in gelbgrünen Krystallwarzen gewonnen. Wegen seiner ausserordentlichen Leichtlöslichkeit in Wasser gelang die Krystallabscheidung schwer, und das Product enthielt stets Verunreinigungen, die selbst durch Umkrystallisiren nicht ganz entfernt werden konnten. Als krystallinisches Pulver von ziemlicher Reinheit fiel es aus, wenn die concentrirte Lösung des Salzes mit viel absolutem Alkohol versetzt und längere Zeit der Ruhe überlassen wurde.

Es fanden sich folgende Analysenzahlen:

$2\,(UO_2)SO_4.(NH_2.OH)_2.H_2SO_4 + 5\,H_2O.$

Ber. UO_2 54.90, $NH_2.OH$[1]) 6.67.

Gef. » 53.01, 53.98, 53.93, » 6.26, 6.23.

Ber. SO_4 29.12, H_2O 9.10.

Gef. » 28.74, » 10.56, 9.74, 9.61.

Wegen der überaus grossen Löslichkeit des Salzes war eine Löslichkeitsbestimmung desselben nicht genau durchführbar; der Umstand, dass die Verbindung unzersetzt aus Wasser sich umkrystallisiren lässt, deutet jedoch darauf hin, dass dieselbe, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, Wasser gegenüber stabil ist.

Ausser den drei Hauptgruppen der Chloride, Nitrate und Sulfate wurde noch je eine Doppelverbindung des Uranyls mit Chromsäure bezw. Arsensäure näher untersucht.

Uranylnatriumchromat, $2(UO_2)CrO_4.Na_2CrO_4 + 10H_2O$.

Das Uranylnatriumchromat stellte zuerst Formanek[2]) so dar, dass Natriumdiuranat mit Chromsäure übergossen und digerirt wurde, bis etwas Natriumdiuranat ungelöst blieb. Nach diesem Verfahren konnte beim Eindunsten über Schwefelsäure das Untersuchungsmaterial als warzige, gelbe, glänzende, an der Luft nicht zerfliessliche Krystalle erhalten werden.

[1]) Für die Bestimmung des Hydroxylamins ist die sonst treffliche Methode, Fehling'sche Lösung durch dasselbe zu reduciren und das ausgeschiedene Kupfer zu wägen, wegen einer möglichen Mitfällung von Alkaliuranat in diesem Falle unsicher; die volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins nach Thum (Monatsh. für Chem. 14, 294) durch Oxydation mit heisser, alkalischer Permanganatlösung ergiebt aber erfahrungsgemäss nur angenäherte Resultate. Es wurde daher versucht, analog der Bestimmung der Salpetersäure (s. oben), das Hydroxylamin mittels Devarda'scher Legirung zu Ammoniak zu reduciren. Bei einigen mit reinem, krystallisirtem Hydroxylaminchlorhydrat durchgeführten Versuchen ergaben sich so sehr gute Resultate. Die oben angegebenen Zahlen sind auf diesem Wege gewonnen.

[2]) Formanek, Ann. d. Chem. 257, 108 [1890].

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe[1]):

$2(UO_2)CrO_4.Na_2CrO_4 + 10H_2O$. Ber. UO_2 48.59, Cr 13.99.
Gef. » 48.07, » 14.02.

Eine mit dem Salze bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführte Löslichkeitsbestimmung zeigte, dass bei dieser Temperatur durch Wasser keine Zersetzung eintritt.

Löslichkeit von $2(UO_2)CrO_4.Na_2CrO_4 + 10H_2O$.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden UO_2	Cr	$2(UO_2)CrO_4.Na_2CrO_4$	Atomverhältniss in der Lösung UO_2 : Cr
20⁰	25.57	7.35	52.52	1 : 2.99

Auf höhere Temperaturen konnten die Untersuchungen nicht ausgedehnt werden, da mit der Temperatur die Löslichkeitscurve anscheinend so stark ansteigt, dass die Lösung eine sehr schwerflüssige, syrupartige Beschaffenheit annimmt und eine genaue Trennung der Lösung vom Bodenkörper unthunlich wird.

Uranylkaliumarseniat, $(UO_2)KAsO_4 + 3^1/_2H_2O$.

Bei seinen Arbeiten über die Arseniate des Uranyls hat Werther[2]), nachdem ihm die Darstellung des Natriumuranylarseniats gelungen war, auch verschiedene Versuche gemacht, Uranylkaliumarseniat zu

---

[1]) Die von Formanek zur Trennung von Uran und Chrom benutzten gewichtsanalytischen Methoden liefern nicht immer völlig verlässliche Resultate und sind sehr umständlich. Er trennte nach einem von Wolcott Gibbs (Zeitschr. für analyt. Chem. 12, 310 [1873]) angegebenen Verfahren das Chrom von Uran durch Fällen mit Mercuronitrat. War die Lösung neutral, so wurde leicht etwas Uran mitgerissen, war sie sauer, so bestand die Gefahr, dass etwas Mercurochromat gelöst bliebe. Eine andere, ebenfalls von Gibbs empfohlene Methode, das Uran mit Natriumhydroxyd zu fällen und das Chrom durch Auswaschen herauszuziehen, gestattet zwar nach Formanek's Untersuchungen eine vollständige Trennung der beiden Elemente, sie ist jedoch recht zeitraubend.

Dagegen lassen sich die beiden Körper leicht und genau maassanalytisch nebeneinander bestimmen, das Uran durch Titration mit Natriumphosphat, die Chromsäure jodometrisch. Mehrere blinde Versuche zeigten, dass die Titration des Uranylsalzes mit Natriumphosphat durch die Gegenwart eines Chromsäuresalzes und ebenso die Reaction der Chromsäure auf Jodkalium, bezw. die Titration mit Natriumthiosulfat durch die Gegenwart eines Uranylsalzes nicht beeinflusst wurde. Der Wirkungswerth der angewandten Natriumphosphatlösung war mittels einer gewichtsanalytisch untersuchten Uranylnitratlösung festgestellt. In dieser Weise sind die nachfolgenden Bestimmungen ausgeführt.

[2]) Werther, Journ. für prakt. Chem. 43, 321 [1848].

gewinnen. Er versetzte zu diesem Zweck eine Lösung von salpetersaurem Uran mit einer Lösung von saurem Kaliumarseniat. Dabei erhielt er ein blassgelbes Pulver, das jedoch einen so geringen Gehalt an Kalium aufwies, dass er dieses nicht als zur chemischen Verbindung gehörig, sondern als Verunreinigung betrachtete.

Uranylkaliumarseniat obiger Zusammensetzung lässt sich jedoch aus Kaliumdiuranat und Arsensäurelösung durch längeres Digeriren gewinnen. Das Kaliumdiuranat setzt sich dabei, ohne sich aufzulösen, vollständig in Uranylkaliumarseniat um. Bequem erhält man das Salz auch so, dass man Arsensäurelösung zuerst mit Kaliumhydroxyd übersättigt, dann mit Essigsäure ansäuert und endlich mit Uranylacetatlösung vermischt. Es fällt alsdann in Form eines gelben, schleimigen Niederschlags aus, der seiner Unlöslichkeit wegen durch Auswaschen mit Wasser bequem gereinigt werden konnte. Ein Zusatz von Salmiak und Alkohol zum Waschwasser verhindert das Durchgehen des Niederschlags durch die Filterporen.

Das trockene Uranylkaliumarseniat stellt ein blassgelbes, unlösliches Pulver dar. In Säuren, die stärker als Arsensäure sind, löst es sich, in Essigsäure ist es nur sehr wenig löslich. Beim Erhitzen auf 120° verliert es einen Theil seines Krystallwassers, bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Bildung eines weissen Dampfes, wahrscheinlich arseniger Säure. Der Wassergehalt konnte daher nur aus der Differenz gefunden werden.

$(UO)_2KAsO_4 + 3^1/_2H_2O$.	Ber.	As	14.63,	UO_2	52.96,	K	7.64.
	Gef. I.	»	14.04,	»	52.43,	»	6.93.
	» II.	»	14.53,	»	52.75, 52.64,	»	6.65, 7.34.

Hieraus ergaben sich die Atomverhältnisse zu:

	As	UO_2	K
I.	1.00	1.03	0.95
II. a)	1.00	1.00	0.87
b)	—	1.00	0.97.

Die Analysenresultate sind zwar nicht ganz einwandfrei — es scheinen mit dem schwerlöslichen Salz immer geringe Verunreinigungen auszufallen —, doch kann kein Zweifel darüber herrschen, dass das Uranylkaliumarseniat in der angegebenen Zusammensetzung wirklich existiert.

Eine Zersetzung durch Wasser scheint dasselbe nicht zu erleiden, da ein längeres Auswaschen des gefällten Salzes seine Zusammensetzung nicht änderte.

Zur Prüfung der Frage, inwieweit auch andere anorganische Säuren im Stande sind, mit Alkalidiuranaten zusammengebracht, entsprechende Doppelsalze zu liefern, wurden noch Versuche angestellt

mit Chlorsäure, unterchloriger Säure, Ueberchlorsäure und phosphoriger Säure. Diese Versuche verliefen jedoch ergebnisslos; in keinem Falle erfolgte Bildung eines krystallisirten Doppelsalzes; bei phosphoriger Säure fand stets Reduction des Uranyls zu grüner Uranoverbindung statt. Ergänzungsweise wurden dann noch einige Uranylalkalidoppelsalze von Anfangsgliedern der Fettreihe dargestellt und geprüft. Hierbei verfuhr man stets so, dass Kalium- bezw. Ammonium-Diuranat in einem Ueberschuss der betreffenden Säure gelöst und diese Lösung der Krystallisation überlassen wurde.

Uranylkaliumpropionat, $UO_2(C_3H_5O_2)_2.KC_3H_5O_2$.

Bei der Darstellung des Uranylkaliumpropionats erhielt man bei einer nicht zu grossen Menge Wasser einen Theil des gebildeten Doppelsalzes in Lösung, einen Theil in fester Form. Aus der Lösung krystallisirte beim Verdunsten das Salz in grossen, gelbgefärbten Krystallen aus. Krystalle und ungelöst gebliebener Rückstand ergaben übereinstimmende Werthe, das Diuranat hatte sich also, ohne sich aufzulösen, vollständig in das Doppelpropionat umgewandelt.

Aus der Lösung ausgeschiedene Krystalle:

$UO_2(C_3H_5O_2)_2.KC_3H_5O_2$. Ber. UO_2 51.27, K 7.39.
Gef. » 51.26, » 7.33.

Ungelöster Rückstand:

$UO_2(C_3H_5O_2)_2.KC_3H_5O_2$. Ber. UO_2 51.27, K 7.39.
Gef. » 51.22, » 7.35.

Nach der Untersuchung des Hrn. Dr. Sachs krystallisirt das Salz regulär-tetraëdrisch. Meist herrscht das Tetraëder vor, zuweilen mit Gegentetraëder.

Löslichkeit des Systems, $UO_2(C_3H_5O_2)_2.KC_3H_5O_2 + UO_2(C_3H_5O_2)_2$.

t	In 100 Gew.-Th. gefundene Gew.-Th.:		Entspricht Gew.-Th.		Atomverhältnis in der Lösung:
	UO_2	K	$UO_2(C_3H_5O_2)_2$	$KC_3H_5O_2$:	UO_2 : K
29.4°	1.539	0.2827	2.367	0.8100	1 : 1.27
	1.534	0.2907	2.358	0.8327	1 : 1.31

Uranylkaliumpropionat wird danach bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasser zersetzt. Kaliumpropionat geht in Lösung, und im Bodenkörper findet sich neben Uranylkaliumpropionat Uranylpropionat. (Bodenkörper im obigen Versuch 17.89 Millimol $UO_2(C_3H_5O_2)_2.KC_3H_5O_2$ und 0.42 Millimol $UO_2(C_3H_5O_2)_2$.)

Uranylammoniumpropionat,
$2\,UO_2(C_3H_5O_2)_2\,.\,NH_4(C_3H_5O_2) + 2\,H_2O$.

Im Gegensatz zum Uranylkaliumpropionat ist dieses Salz in Wasser leicht löslich; es geht daher bei der oben besprochenen Darstellungsart vollständig in Lösung und scheidet sich beim Verdunsten in grossen, gelben Krystallen ab. Dieselben sind nach Hrn. Dr. Sachs regulär tetraëdrisch, von gleichem Habitus wie das vorher besprochene Kaliumsalz. In seiner Zusammensetzung, sowie in seinem Verhalten gegen Wasser unterscheidet es sich jedoch wesentlich von diesem.

$2\,UO_2(C_3H_5O_2)_2.NH_4(C_3H_5O_2) + 2\,H_2O$.

Ber.	UO_2 56.44,	NH_4 1.74,	H_2O 3.74.
Gef.	» 56.33, 56.22,	» 1.75, 1.71,	» 3.93, 3.89.

Löslichkeit von $2\,UO_2(C_3H_5O_2)_2.NH_4(C_3H_5O_2) + 2\,H_2O$.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden: UO_2	NH_4	$2\,UO_2(C_3H_5O_2)_2.NH_4(C_3H_5O_2)$	Atomverhältnis in der Lösung: $UO_2 : NH_4$
29.8°	9.260	0.3084	16.58	1 : 0.50
	9.202	0.3029	16.38	1 : 0.49

Uranylammoniumpropionat besitzt demnach in Berührung mit Wasser Stabilität. Es kann daher aus seinen Componenten unmittelbar, ohne Säurezusatz, hergestellt werden.

Uranylkaliumbutyrat, $UO_2(C_4H_7O_2)_2.KC_4H_7O_2$.

Behandelt man Kaliumdiuranat mit überschüssiger Buttersäure, so findet analog dem beim Uranylkaliumpropionat beschriebenen Vorgang bei nicht zu grosser Flüssigkeitsmenge eine Trennung in gelöstes und ungelöst gebliebenes, jedoch vollständig reines Doppelsalz statt. Das Salz ist in buttersäurehaltiger Flüssigkeit schwer löslich und krystallisirt aus derselben wasserfrei.

$UO_2(C_4H_7O_2)_2.KC_4H_7O_2$.

Ber.	UO_2 47.49,	K 6.84,	H_2O —.
Gef.	» 47.48, 47.47,	» 6.60, 6.70.	» 0.17.

Bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es, und die Lösung reichert sich an Uranylbutyrat an. (Bodenkörper des folgenden Versuches 18.36 Millimol Uranylkaliumbutyrat und 0.86 Millimol Kaliumbutyrat.)

Löslichkeit des Systems,
$UO_2(C_4H_7O_2)_2.KC_4H_7O_2 + KC_4H_7O_2$.

t	In 100 Gew.-Th. Lösung gefunden: UO_2	K	Entspricht Gew.-Th.: $UO_2(C_4H_7O_2)$	$KC_4H_7O_2$	Atomverhältnis in der Lösung: $UO_2 : K$
29.4°	1.282	0.1184	2.103	0.3815	1 : 0.64
	1.276	0.1193	2.094	0.3843	1 : 0.65

Uranylkaliumvalerianat, $UO_2(C_5H_9O_2)_2.KC_5H_9O_2 + 2H_2O$.

Beim Umsetzen von Kaliumdiuranat mit Valeriansäure entsteht das Salz als gelblich-weisses Pulver, in Lösung geht nur eine geringe Menge desselben.

$UO_2(C_5H_9O_2)_2.KC_5H_9O_2$. Ber. UO_2 41.79, K 6.03, H_2O 5.54.
Gef. » 42.57, » 6.10, » 5.86.

Die Wasserzersetzlichkeit des Uranylkaliumvalerianats ist beim Versetzen mit Wasser sofort erkennbar. Das leicht lösliche Kaliumvalerianat wird fast vollständig gelöst, während das schwer lösliche Uranylvalerianat als gelbes Pulver zurückbleibt. Bei der Darstellung des Doppelsalzes ist demnach Wasser fernzuhalten, da schon geringe Mengen bei der schwachen Mischbarkeit der Valeriansäure mit Wasser, trotz einer grossen Menge überschüssiger Säure, eine bemerkbare Zersetzung des eben gebildeten Doppelsalzes hervorrufen.

Ueber einige physikalische Eigenschaften der untersuchten Körper ist im Vorstehenden bereits berichtet. Die vielen Uranverbindungen eigenthümliche Fluorescenz fand sich auch bei diesen Körpern; auffällig stark tritt dieselbe bei den Doppelnitraten hervor. Weiter wurden noch die Alkalidoppel-Nitrate und -Sulfate und die Doppelchloride des Ammoniums, Rubidiums, Tetramethylammoniums und Tetraäthylammoniums auf Radioactivität geprüft, ebenso zum Vergleich die als Ausgangsmaterial benutzten Präparate von Uranyl-Chlorid, -Nitrat und -Sulfat. Das Verfahren bestand darin, dass die in flachen, verschlossenen Wägegläschen enthaltenen Substanzen 24 Stunden auf hoch empfindliche Trockenplatten gelegt und alsdann die Platten in gleichmässiger Weise zur Entwickelung gebracht wurden.

Die meisten der geprüften Salze führten keinerlei Schwärzung der Platte herbei; wohl trat aber eine solche kräftig auf bei dem Kalium- und Rubidium-Doppelsulfat und am intensivsten bei den Doppelnitraten des Kaliums, Ammoniums und Rubidiums. Die zur Darstellung benutzten reinen Uranylsalze gaben hingegen auf diese Weise nur ganz minimale Andeutungen von Radioactivität.

Zur Erläuterung dieses auffälligen Unterschiedes läge es am nächsten, anzunehmen, dass in dem ersten Krystallanschuss des Doppelsalzes sich die im Ausgangsmaterial enthaltene radioactive Substanz angereichert habe. Aber während z. B. bei der Darstellung einer Probe des Kaliumuranylnitrats etwa die Hälfte des angewandten Uranylnitrates in den ersten Krystallausfall eingegangen war, hatte sich die Radioactivität dieser Krystalle gegenüber der des ursprünglichen Uranylnitrates nicht etwa auf das Doppelte gesteigert, sondern um ein Vielfaches; die Platte des einfachen Salzes zeigte leichten

Schleier, die des Doppelsalzes intensive Schwärzung. Zum gleichen Ergebniss führte eine zweite unabhängige Versuchsreihe mit aus einem anderen Uranpräparat neu hergestelltem Material, bei welcher vorsichtshalber auch die benutzten Nebenmaterialien Kalisalpeter und Salpetersäure, wie vorauszusehen mit negativem Erfolg, in gleicher Weise geprüft waren.

So bliebe noch die Annahme, dass vielleicht die Doppelsalzbildung als solche eine specifische Wirkung ausübe. Eine solche Annahme ist immerhin auffällig; obige Beobachtungen seien daher mit allem Vorbehalt mitgetheilt, bis zum Abschluss weiterer im Gange befindlicher Versuche.

Zusammenfassung.

1. Eine grössere Anzahl neuer Uranyldoppelverbindungen wurde dargestellt, ausführlich beschrieben und im Verein mit einigen bereits bekannten Uranyldoppelsalzen auf ihre Zersetzlichkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen quantitativ geprüft.

2. Mit Hinzuziehung von älterem Beobachtungsmaterial lässt sich hierdurch ein gewisser Ueberblick über den Bau der wichtigsten Uranyldoppelsalze gewinnen. Fasst man Letztere, wie neuerdings üblich, mehr unitarisch auf, als Verbindungen von einem Metall mit einem Uranyl führenden Complex, so findet man die grossen Gruppen der Alkalidoppel-Chloride, -Bromide und -Sulfate nach dem Typus $[UO_2X'_4]X_2$ gebaut, die Gruppe der entsprechenden Doppel-Nitrate, Doppel-Chromate und fettsauren Salze nach dem Typus $[UO_2X'_3]X$, wo X ein Atom eines einwerthigen Metalls, X' eine Valenz des in den Complex eintretenden Anions bedeutet. Ausserdem finden sich Nebentypen, wie die Doppelcarbonate des Typus $[UO_2X'_6]X_4$.

3. In der Gruppe der Alkalidoppelnitrate wurden sämmtliche Glieder gleichmässig mit Wasser zerfallend befunden; weniger zersetzlich sind die Chloride, bei welchen wenigstens die Salze mit einem Metall bezw. Radical höheren Atomgewichtes bezw. stärkerer Basicität (Rubidium, Cäsium, tetraalkylsubstituirtes Ammonium) sich bei allen beobachteten Temperaturen ausserhalb ihres Umwandlungsintervalles befinden. Ebenso sind die Alkalidoppelsulfate stabil; erst wenn dieselben durch weitere Aufnahme von Alkalisalz in den Typus $[UO_2X'_6]X_4$, den der Carbonate, übergehen, tritt starke Zersetzlichkeit ein.

4. Sämmtliche in Wasser zersetzlichen Salze gelangen mit steigender Temperatur zur Stabilität: ihr Umwandlungsintervall, dessen Ende durchschnittlich zwischen 60—80° erreicht wird, verläuft »positiv«.

74. J. Houben: Zur Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels magnesiumorganischer Verbindungen und Methylsulfat.

(Eingegangen am 21. Januar 1904.)

Die letzte Notiz von Werner[1]) über Synthesen von Kohlenwasserstoffen mittels Methylsulfat veranlasst mich, nunmehr genauer auf meine Arbeiten einzugehen. Briefliche Erörterungen mit Hrn. Werner haben dies bis heute verzögert.

Schon am Ende des Wintersemesters 1901 versuchte ich, das Methylsulfat in eine magnesiumorganische Verbindung überzuführen, und wandte hierbei das Magnesium auch in Lösung als Methylmagnesiumjodid an, das mit dem Sulfat heftig reagirte. Da die vorübergehend in Betracht gezogene Umsetzung

$$SO_4(CH_3)_2 + CH_3MgJ = SO_4(CH_3)MgCH_3 + CH_3J$$

schon an sich unwahrscheinlich war, zudem die Bildung von Jodmethyl veranlassen musste, Letzteres aber durch frisch zugesetztes Magnesium nicht nachgewiesen werden konnte, schien eine andere Erklärung der Reaction richtiger:

$$SO_4(CH_3)_2 + CH_3MgJ = SO_4(CH_3)MgJ + CH_3.CH_3.$$

Damit war ich bei den in Rede stehenden Kohlenwasserstoffsynthesen angelangt und begann bereits im April 1902 gemeinschaftlich mit Hrn. W. Zacharias die Untersuchung der Einwirkung von Methylsulfat auf Isoamylmagnesium-Bromid und -Chlorid. Dies führte uns im Mai desselben Jahres zur Synthese eines Kohlenwasserstoffs vom Siedepunkt des Isohexans, dessen Elementaranalyse allerdings nicht befriedigte. Dagegen gelangte ich durch Umsetzung von Methylsulfat mit Phenylmagnesiumbromid zu einem Kohlenwasserstoff von allen Eigenschaften des Toluols, dessen Elementaranalyse genau stimmende Zahlen lieferte. Ebenso wurde bereits vor August 1902 das *p*-Xylol synthetisirt und durch verschiedene Eigenschaften charakterisirt, allerdings noch nicht analysirt. Ehe Hr. Werner seine Untersuchung begann, hatte ich also bereits verschiedene Resultate erhalten, die den Verlauf der Reaction zweifellos machten. Ich übertrug dieselbe alsdann vom Methylsulfat auch auf die Ester der Halogenwasserstoffsäuren.

Hrn. Zilkens machte ich sofort bei seiner Erwähnung der unter Hrn. Werner's Leitung ausgeführten Synthesen mit dem Nachdruck auf meine Arbeiten aufmerksam, den ich zur Wahrung meiner Priorität für genügend hielt, unterliess es daher, Hrn. Werner noch zu

[1]) Diese Berichte 36, 3618 [1903].

schreiben. Aus demselben Grunde habe ich die auf den Gegenstand bezügliche Veröffentlichung[1]) nicht so beschleunigt, wie ich es gethan hätte, wenn die Priorität mir nicht gesichert erschienen wäre.

Wenn ich auf die Mittheilung von Werner und Zilkens[2]) hin meine Ansprüche nicht betonte, so lag dies an der geringen Bedeutung, die ich der ganzen, höchstens eine Methylirung und Aethylirung gestattenden Methode beimaass und einer Prioritätsstreiterei für unwerth hielt, wie solches aus der Fassung der einleitenden Sätze meiner Mittheilung wohl zur Genüge hervorgeht.

Da die letzte Notiz von Werner mich indessen in ein falsches Licht setzen könnte, fühle ich mich bewogen, die mir auf dem Gebiete der Synthese von Kohlenwasserstoffen mittels Methylsulfat zustehende Priorität etwas mehr zu beleuchten.

Die nach Werner etwa aus meiner Veröffentlichung herauszulesende Annahme, als habe sich dieser Forscher wissentlich über meine Ansprüche hinweggesetzt, hat mir übrigens stets fern gelegen.

Aachen, Technische Hochschule.

---

75. J. Houben: Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Lactone. I.

(Eingegangen 21. Januar 1904: mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Säureester entstehen entweder Derivate tertiärer Alkohole oder Kohlenwasserstoffe, die sich durch Annahme einer Wasserabspaltung von den betreffenden Alkoholen ableiten lassen[3]). Nach dem, was man über die Reactionen von Zinkalkylen mit Säure-Chloriden, -Anhydriden und in einigen Fällen auch -Estern weiss, verläuft die Umsetzung von Magnesiumalkylen mit Estern in zwei Phasen, wenn auch so rasch, dass sich das Zwischenproduct nicht wie bei der Freund'schen Ketonsynthese fassen lässt[4]). Wahrscheinlich geben folgende Gleichungen den Verlauf der Reaction zwischen Essigester z. B. und Methylmagnesiumjodid wieder:

$$CH_3.CO.OCH_3 + CH_3.MgJ = CH_3.CO.CH_3 + CH_3.OMgJ,$$
$$CH_3.CO.CH_3 + CH_3.MgJ = CH_3.C(OMgJ)(CH_3)_2.$$

---

[1]) Diese Berichte 36, 3083 [1903]. [2]) Diese Berichte 36, 2116 [1903].

[3]) Grignard, Ann. chim. phys. [7] 24, 473.

[4]) Vergl. Grignard, Revue générale des sciences pures et appliquées 14, No. 20, 1046.

Indessen würden die Reactionsproducte der ersten Phase auch durch einen anderen Verlauf der Umsetzung sich erklären lassen:

$$CH_3.CO.OCH_3 + CH_3.MgJ = (CH_3)_2C(OMgJ)(OCH_3) \longrightarrow (CH_3)_2CO, CH_3.OMgJ.$$

Vielfache Versuche zur Darstellung von Ketonen und Aldehyden[1]) mittels der Grignard'schen Magnesiumverbindungen liessen mich nach den Bedingungen forschen, unter denen die Reaction bei der ersten Phase stehen bleiben könnte. Die unterdessen erschienene interessante Mittheilung von Gattermann und Maffezzoli[2]) zeigt jetzt einen Weg zur Lösung der Aufgabe. Zum gleichen Zweck untersuchte ich die Umsetzungen der Alkylmagnesiumsalze mit inneren Estern, Lactonen also, in der Hoffnung, das Reactionsproduct der ersten Phase hier vielleicht isoliren zu können. Denn der Umstand, dass die veresterte Hydroxylgruppe mit demselben Rest verbunden war, wie die Gruppe saurer Function, konnte auf die Reaction von Einfluss sein[3]).

Wie aus dem Folgenden ersichtlich, liess sich das gewünschte Ziel thatsächlich in einem Falle erreichen und das Product der ersten Phase, das hier den Charakter nicht eines Ketons, sondern eines Ketophenols haben musste, quantitativ gewinnen.

Es war von vornherein wahrscheinlich, dass die Umsetzungen der Alkylmagnesiumsalze mit inneren Estern denjenigen mit Fettsäureestern analog sein würden. Beim Butyrolacton, dem einfachsten γ-Lacton, z. B. sollte hierbei zunächst ein 1.4-Ketolat und weiterhin

[1]) In dieser Absicht begann ich bereits vor über Jahresfrist, zunächst gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. L. Kesselkaul, die Untersuchung der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloïden auf Acetamid, Form- und Acet-Anilid, die in Folge längerer Verhinderung meines Mitarbeiters von mir allein nur langsam gefördert werden konnten. Auf Grund des Erscheinens der Mittheilung von Béis (Compt. rend. 137, 573) brach ich daher diese Arbeiten ab und untersuchte die Einwirkung der Alkylmagnesiumhaloïde auf Dialkylurethane, Natrium- und Methyl-Formanilid, womit ich noch beschäftigt bin. Mit Hrn. L. Bouveault, der nach einer eben erschienenen Mittheilung disubstituirte Formamide schon vor mir dahin untersucht hat (vergl. Compt. rend. 137, 987), habe ich mich über die Weiterführung meiner Arbeiten brieflich verständigt.

[2]) Diese Berichte 36, 4152 [1903]. Vergl. auch Tschitschibabin, diese Berichte 37, 186 [1904].

[3]) Eine andere Erwägung führte mich dazu, die Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Phenylester zu untersuchen, worüber ich demnächst berichten werde.

ein mit dem Pinakon isomeres Glykol entstehen, welches leicht unter Wasserabspaltung Iso-γ-Hexylenoxyd bilden müsste:

$$\underbrace{CH_2.CH_2.CH_2.CO.O}_{} + CH_3.MgJ = CH_2(OMgJ).CH_2.CH_2.CO.CH_3,$$

$$CH_2(OMgJ).CH_2.CH_2.CO.CH_3 + CH_3.MgJ$$
$$= CH_2(OMgJ).CH_2.CH_2.C(OMgJ)(CH_3)_2,$$

$$CH_2(OH).CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2 \longrightarrow \overline{O.CH_2.CH_2.CH_2.C}(CH_3)_2.$$

Das Endresultat dieser Reactionen würde also in einem Ersatz des »Oxo«-Sauerstoffatoms des Lactons durch zwei Alkylgruppen bestehen.

Bei der Ausdehnung dieser Schlussfolgerung auf die ganze Gruppe der Lactone war jedoch zu untersuchen, inwiefern ein ungesättigter Charakter des angewandten Lactons auf den Reactionsverlauf von Einfluss sei.

Nach Grignard[1]) begünstigt eine doppelte Bindung in der Nachbarschaft der Gruppe alkoholischer Function, wie sie sich bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen auf Ketone, Aldehyde und Ester zu bilden sucht, die Abspaltung dieser Gruppe und die Bildung von Kohlenwasserstoffen; in der aromatischen Reihe ist die Unbeständigkeit der primär gebildeten Alkoholate noch grösser und die Entstehung von Kohlenwasserstoffen nicht an die Nähe einer Lückenbindung gebunden.

Für das Studium dieser Verhältnisse erwies sich in der Klasse der Lactone am geeigneten das leicht zugängliche Cumarin. Wenn überhaupt, so war bei dieser Verbindung mit einer Wasserabspaltung zu rechnen, da sie nicht nur der aromatischen Reihe angehört, sondern auch eine doppelte Bindung in der Nachbarschaft des Kohlenstoffatoms aufweist, an welchem bei Einwirkung von Alkylmagnesiumsalzen die Gruppe alkoholischer Function sich bilden musste.

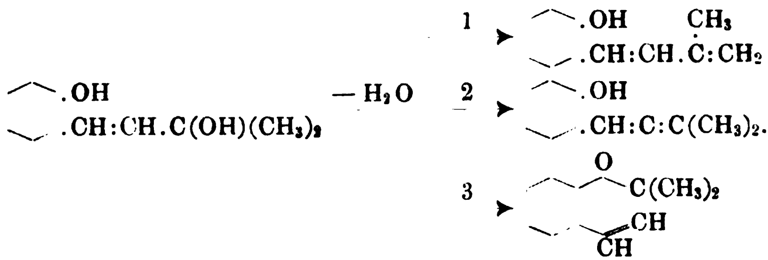
Die ersten Phasen der Reaction zwischen Cumarin und z. B. Methylmagnesiumjodid lassen sich offenbar folgendermaassen wiedergeben:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.CH:CH.CO \\ \underline{\qquad\qquad\qquad\quad} O \end{array} + CH_3.MgJ = C_6H_4(OMgJ).CH:CH.CO.CH_3,$$

$$C_6H_4(OMgJ).CH:CH.CO.CH_3 + CH_3.MgJ$$
$$= C_6H_4(OMgJ).CH:CH.C(OMgJ)(CH_3)_2.$$

[1]) Ann. chim. phys. [7] 24, 473.

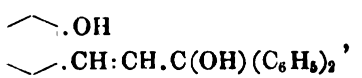
Der aus dem Endproduct mittels Wasser zuerst wohl entstehende Dimethyl-*o*-cumaralkohol kann nun augenscheinlich in drei verschiedenen Richtungen Wasser abspalten:



Geschieht dies in der an dem Schema mit 1 oder 2 angedeuteten Richtung, so müssen Verbindungen phenolischen Charakters entstehen, während, wenn die Wasserabspaltung nach 3 erfolgt, ein ätherartiges Product von neutralen Eigenschaften zu erwarten ist.

Die Untersuchung hat ergeben, dass bei der Einwirkung von Methyl- und Aethyl-Magnesiumhaloïd auf Cumarin Producte von ätherartigem Typus entstehen. Es dürfte damit eine allgemein brauchbare Methode gefunden sein, in Lactonen den doppelt gebundenen Sauerstoff durch zwei Methyl- oder Aethyl-Gruppen zu ersetzen. Aus dem Cumarin entstehen hierbei Verbindungen, die der Klasse der Benzpyrene angehören und unter Annahme der Bezeichnung von Kostanecki, der das hydrirte Benzpyren mit dem Namen »Chroman« belegt, Chromene genannt werden mögen.

Abweichend vom Methyl- und Aethyl-Magnesiumjodid reagirt mit Cumarin das Phenylmagnesiumbromid; oder vielmehr das entstehende Endproduct hat einen anderen Typus, nämlich den eines Phenolalkohols, indem die durch Zersetzung des Reactionsgemisches mit angesäuertem Wasser entstehende Verbindung,



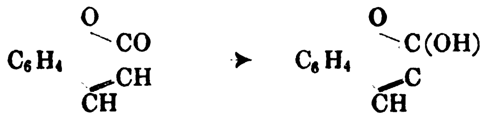
wahrscheinlich in Folge sterischer Hinderung, kein Wasser abspaltet. Vielmehr lässt sich der entstandene Diphenyl-*o*-cumaralkohol ohne Schwierigkeit isoliren und sogar mittels concentrirter Schwefelsäure nicht in das correspondirende Diphenylchromen oder Phenylflaven überführen.

In noch anderer Weise reagirt das Benzylmagnesiumchlorid, das, wie von anderer Seite festgestellt wurde, auch auf Oxymethylen nicht wie die übrigen Alkylmagnesiumsalze einwirkt. So entsteht nach

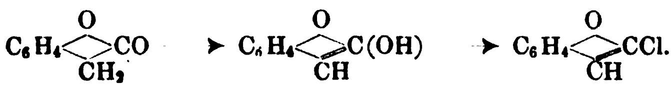
Tiffeneau und Delange[1]) in diesem letzteren Falle anstatt des zu erwartenden Derivates des primären Phenyläthylalkohols das des *o*-Toluylalkohols[2]). Mit Cumarin liefert das Benzylmagnesiumchlorid weder ein disubstituirtes Chromen noch einen Dibenzyl-*o*-cumaralkohol, vielmehr in annähernd quantitativer Ausbeute ein Ketophenol folgender Structur:



Zur Erklärung der Entstehung dieses Productes könnte man die Annahme machen, das Cumarin vermöge auch in einer Hydroxylnebenform zu reagiren:



Etwas Aehnliches ist bereits von Stoermer und Grälert[3]) beim Lacton der *o*-Oxyphenylessigsäure angenommen und zur Erklärung für den Uebergang desselben in das 1-Chlorcumaron bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid verwerthet worden:



Ebenso hat Stoermer auch den Uebergang des Lactons der *o*-Oxydiphenylessigsäure in das 1-Chlor-2-phenylcumaron gedeutet[4]).

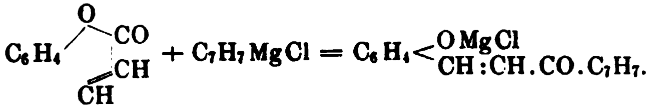
Indessen stellte es sich heraus, dass ein Molekül Benzylmagnesiumchlorid auf je ein Molekül Cumarin genügt, Letzteres so gut wie quantitativ in das erwähnte Ketophenol überzuführen. Weiteres Benzylmagnesiumchlorid tritt nicht mehr in Reaction, während von Methyl- und Aethyl-Magnesiumjodid stets je zwei Moleküle sich mit einem Molekül des Lactons umsetzten. Es bleibt also kaum etwas Anderes übrig als anzunehmen, die Reaction sei durch eine sterische Hinderung auf ihre erste Phase beschränkt und verlaufe im übrigen analog

[1]) Compt. rend. 137, 573.

[2]) Versuche, die ich vor längerer Zeit auf diesem Wege ausgeführt habe, lieferten ebenfalls keinen Phenyläthylalkohol, vielmehr einen Alkohol von annähernd demselben Siedepunkt wie Benzylalkohol. Die Verbrennungszahlen stimmten indessen auf Phenyläthylalkohol, was ich auf eine Verunreinigung mit Kohlenwasserstoffen zurückführte.

[3]) Ann. d. Chem. 313, 85. [4]) Diese Berichte 36, 3980 [1903].

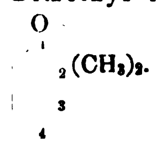
der ersten Phase der Einwirkung von Halogenmagnesiumalkylen auf Säureester, also wahrscheinlich entsprechend der Gleichung:



Jedenfalls zeigt die Entstehung des Ketophenols bei der Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Cumarin, dass nicht alle Ketogruppen auf alle Alkylmagnesiumhaloïde reagiren, solche vielmehr in gewissen Fällen unangegriffen bleiben. Es sei hier an die Arbeiten von Harries [1]) und seinen Mitarbeitern erinnert über den Einfluss benachbarter Doppelbindungen auf die Reactivität von Ketogruppen gegenüber dem Hydroxylamin und an die Untersuchungen Posner's [2]) über die Einwirkung ungesättigter Ketone auf Mercaptane. Beide Forscher zeigen, dass die Nachbarschaft von Lückenbindungen unter Umständen den Verlust der Reactionsfähigkeit von Ketogruppen den betreffenden Reagentien gegenüber zur Folge hat. Es wäre daher auch vielleicht bei der Erklärung der Entstehung des Ketophenols aus Cumarin ausser der sterischen eine chemische Hinderung in Betracht zu ziehen. Doch ist eine solche weniger wahrscheinlich, weil die CO-Gruppe des Cumarins dem Methyl- und Aethyl-Magnesiumjodid gegenüber eine so grosse Reactionsfähigkeit zeigt. Immerhin sind auch hierbei Beobachtungen gemacht worden, die eine chemische Hinderung nicht absolut von der Hand weisen lassen. Ich hoffe, darüber bald in einer weiteren Mittheilung berichten zu können.

Experimentelles.

Einwirkung von Cumarin auf Methylmagnesiumjodid. Synthese des 2.2-Dimethyl-1.2-chromens,



10.9 g in einem mit Schlangenkühler und Trockenrohr verbundenen Rundkolben befindliches Magnesiumband wurden mit 400 ccm trocknem Aether übergossen und allmählich 65 g Jodmethyl, etwas mehr als die

[1]) Diese Berichte **30**, 230, 2726 [1897]; **31**, 1371 [1898]; **32**, 1315 [1899]. Ann. d. Chem. **330**, 185 [1904].

[2]) Diese Berichte **34**, 1395 [1901]; **35**, 799 [1902]; vergl. auch **32**, 2801 [1899]; **33**, 2983 [1900]; **34**, 1395, 2643 [1901]; **35**, 498, 799 [1902]; **36**, 4305 [1903].

berechnete Menge (63.6 g), zugetropft. Nachdem sich alles Metall bis auf geringe Reste gelöst hatte, wurden 30 g in absolutem Aether gelöstes Cumarin unter Kühlung des Kolbens mit Eiswasser langsam zugetröpfelt und die braun gefärbte Reactionsmasse nach mehrstündigem Stehen zunächst mit Eis, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die sich bildende ätherische Schicht wurde abgenommen und mit den durch viermaliges Ausschütteln der anderen, wässrigen Schicht gewonnenen Auszügen vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und destillirt. Nach Verjagung des Aethers ging die Hauptmenge des Reactionsproductes, mehrmals im Vacuum fractionirt, schliesslich unter 11 mm Druck bei 92—93° als wasserklare Flüssigkeit über. Unter 13.5 mm lag der Siedepunkt bei 95—96°, unter 14 mm Druck bei 97°. Die Verbindung enthielt geringe Mengen Jod und färbte sich am Licht nach kurzem Stehen, selbst bei wiederholter Destillation, immer wieder rosenroth. Durch zahlreiche Fractionirungen wurde aber endlich ein Präparat erhalten, das bei der Elementaranalyse stimmende Zahlen lieferte.

0.2135 g Sbst.: 0.6457 g CO_2, 0.1443 g H_2O.

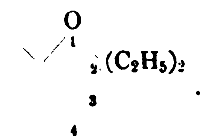
$C_{11}H_{12}O$. Ber. C 82.45, H 7.55.

Gef. » 82.59, » 7.56.

Die Verbindung wurde in einer Menge von 26 g erhalten, was einer Ausbeute von 80 pCt. entspricht (berechnet auf das angewandte Cumarin).

In geringer Menge wurde auch noch eine höher siedende, ölige Substanz gewonnen, die noch nicht untersucht ist.

Das Dimethylchromen reagirt auf Lakmus neutral. Es besitzt einen sehr anhaftenden, theerigen Geruch, der gleichwohl in grosser Verdünnung etwas an Tuberosen erinnert, und ist ausgesprochen halochrom. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich purpur- bis bordeaux-roth.

2.2-Diäthyl-1.2-chromen, 

Ebenso wie aus Cumarin und Methylmagnesiumjodid das 2-Dimethylchromen, entsteht mit Aethylmagnesiumbromid das Diäthylderivat.

Zur Anwendung kamen 15 g Magnesiumband, 80 g Aethylbromid (berechnet 74.6 g) und 50 g Cumarin. Da man zur Lösung einer solchen Menge Cumarin ziemlich viel Aether bedarf, wurde ein 2 L fassender Rundkolben verwandt, im Uebrigen ebenso wie bei der Synthese des Dimethylchromens verfahren.

Das Diäthylchromen destillirte als farblose, angenehm riechende Flüssigkeit unter 15 mm Druck bei 126—127° und wog 31 g. Die Ausbeute betrug also 48.8 pCt. der theoretischen. Sie wird stark beeinträchtigt durch die Entstehung hoch siedender, zum Theil harziger Producte, die hier in grösserer Menge auftreten als bei der Darstellung des Dimethylchromens. Diese Nebenproducte werden noch untersucht.

0.2320 g Sbst.: 0.7025 g CO_2, 0.1777 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O$. Ber. C 82.93, H 8.57.

Gef. » 82.70, » 8.57.

Die Verbindung färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure ebenfalls roth. Beim Stehen an der Luft und besonders im Licht wird sie braun, so lange sie auch nur ganz geringe Mengen Brom enthält, von denen sie sich auch durch sehr oft wiederholte Destillation kaum befreien lässt.

Einwirkung von Cumarin auf Isopropylmagnesiumbromid.

Mit Isopropylmagnesiumbromid liefert Cumarin hauptsächlich hoch siedende und harzige Producte.

10 g Magnesiumband in 400 ccm Aether mittels 55 g Isopropylbromid gelöst und mit 30 g in Aether gelösten Cumarins allmählich versetzt, führten, in der beschriebenen Weise verarbeitet, zu einer braunen, zähflüssigen Masse, die bei der Destillation mit Wasserdampf nur einige Gramm eines schwer übergehenden Oeles von schwachem Geruch ergab. Etwas bessere Ausbeute lieferte ein zweiter Versuch, in welchem 41 g Isopropylbromid, 8 g Magnesium und 24 g Cumarin zur Verwendung kamen und die Reactionsmasse statt im Dampfstrom unter vermindertem Druck destillirt wurde. Nach mehrfach wiederholter Fractionirung wurden etwa 6 g eines unter 11 mm Druck bei 136—141° übergehenden Oeles erhalten. Doch war die Substanz noch stark bromhaltig und wegen ihrer geringen Menge durch weitere Destillationen nur mit beträchtlichem Verlust zu rectificiren. Zwei Elementaranalysen gaben Werthe, die auf keinen der in Betracht zu ziehenden Körper stimmten. Doch kamen sie der Zusammensetzung eines Diisopropylchromens am nächsten.

Cumarin und Phenylmagnesiumbromid.
Synthese des Diphenyl-*o*-cumaralkohols.



Zur Anwendung kamen 10 g Magnesium, 65 g Brombenzol und 30 g Cumarin, die in schon beschriebener Weise zur Umsetzung ge-

bracht wurden. Das Reactionsproduct stellte nach dem Verjagen des Aethers ein braunes, von Krystallen durchsetztes Oel dar. Die Krystalle wurden durch Filtration getrennt und sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Nach mehrfacher Wiederholung letzterer Operation wurden so 10 g einer bei 164—166° schmelzenden Verbindung erhalten, die analysirt wurde.

0.4095 g Sbst.: 1.2467 g CO_2, 0.2368 g H_2O. — 0.2310 g Sbst.: 0.7032 g CO_2, 0.1145 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O$.	Ber. C 88.69,	H 5.67.
$C_{21}H_{18}O_2$.	» » 83.40,	» 6.00.
	Gef. » 83.03, 83.13,	» 6.42, 5.54.

Die Resultate der Elementaranalyse gestatteten keinen Zweifel, dass ein Körper von der Structur eines Diphenylchromens nicht entstanden sein konnte. Andererseits stimmten sie auch nicht mit der genügenden Schärfe auf einen Diphenyl-*o*-cumaralkohol. Zur Reinigung wurde die Substanz, deren Schmelzpunkt constant blieb, noch verschiedene Male umkrystallisirt, schliesslich zur Entfernung etwa noch vorhandener Spuren Cumarin mit Wasser ausgekocht und alsdann aus Benzol umkrystallisirt, welches sie in der Wärme ziemlich gut auflöst. Nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure wurde die Substanz abermals analysirt und gab jetzt Zahlen, die keinen Zweifel daran lassen, dass die Verbindung die procentische Zusammensetzung eines Diphenyl-*o*-cumaralkohols besitzt.

0.1924 g Sbst.: 0.5885 g CO_2, 0.1035 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_2$.	Ber. C 83.40, H 6.00.
	Gef. » 83.53, » 6.02.

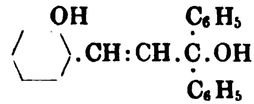
Sie zeigte indessen ein Verhalten, dass es im Anfange Bedenken erwecken konnte, sie thatsächlich als einen Phenolalkohol anzusprechen. So schien sie in wässriger Natronlauge so gut wie unlöslich. Eine nähere Untersuchung zeigte indessen, dass die Substanz doch ein Phenolat zu bilden vermag, welches aber ausserordentlich schwer löslich in Wasser ist, wodurch seine Entstehung gehemmt wird. Im übrigen zeigt der Diphenyl-*o*-cumaralkohol interessante Eigenschaften und wird deshalb weiter von mir studirt werden. Die Hydroxylgruppe der Seitenkette hat ähnliche Natur wie die des Triphenyl- und Trianisyl-Carbinols[1]) und befähigt die Verbindung zur Bildung von Carboniumsalzen, die durch die fesselnden Untersuchungen von v. Baeyer und Villiger so ungemein interessant geworden

[1]) A. v. Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1194, 3013 [1902].

sind. Ein Vergleich des Tri-*p*-anisylcarbinols mit der vorliegenden Verbindung erklärt die Analogie eines Theiles ihrer Eigenschaften:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.O.CH_3 \\ CH_3O.C_6H_4.\dot{C}.OH \\ C_6H_4.O.CH_3 \end{array}$$

Tri-*p*-anisylcarbinol.



Diphenyl-*o*-cumaralkohol.

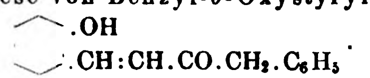
Das kürzlich von mir synthetisirte Tribenzylcarbinol[1]) beabsichtige ich in den Kreis einer vergleichenden Untersuchung mit hineinzuziehen, um womöglich den Einfluss festzustellen, der auf die Basicität oder vielmehr die basischen Eigenschaften der Triphenylcarbinole dadurch ausgeübt wird, dass die Phenyle nicht direct, sondern erst durch Vermittelung gesättigter und ungesättigter Ketten mit der C.OH-Gruppe in Verbindung treten.

Die Halochromie des Diphenyl-*o*-cumaralkohols tritt besonders schön in die Erscheinung, wenn man das mittels Schwefelsäure zersetzte Reactionsgemisch, wie es bei der angegebenen Darstellungsweise erhalten wird, mehrere Male mit Aether durchgeschüttelt hat. Die wässrige, schwefelsaure Schicht nimmt alsdann eine schöne rosenrothe Farbe an, während die aufschwimmende ätherische Lösung farblos oder schwach gelblich ist.

Wie erwähnt, entsteht bei der Reaction von Phenylmagnesiumbromid auf Cumarin auch noch ein flüssiges Reactionsproduct, das weiter untersucht wird.

Cumarin und Benzylmagnesiumchlorid.

Synthese von Benzyl-*o*-Oxystyryl-keton.



Bei dem ersten Versuch, in welchem Benzylmagnesiumchlorid auf Cumarin zur Einwirkung gelangte, nahm ich zunächst an, es würden,

[1]) Diese Berichte **36**, 3088 [1903]. Bezüglich der hier von mir verwandten Methode macht A. N. Reformatsky (Chemikerzeitung 1903, Nr. 102 S. 1256) auf eigene Arbeiten aufmerksam, die in der Mai-Sitzung vorigen Jahres der Russischen physikalisch-chemischen Gesellschaft zu St. Petersburg vorgetragen sind und das Wesentliche des Verfahrens enthalten sollen. Demgegenüber sei bemerkt, dass in dem Referat über diese Sitzung (Chemikerzeitung 1903, Nr. 57, S. 720 und Nr. 58 S. 730) nichts von solchen Arbeiten, ja selbst der Name Herrn Reformatsky's nicht, erwähnt ist. Uebrigens war meine Arbeit im Mai 1903 fast abgeschlossen. Ihre Veröffentlichung hat sich verzögert, weil von anderer Seite gemachte, von meinen Befunden abweichende Angaben, mich zur Wiederholung zwecks Nachprüfung einer Verbindung veranlassten.

entsprechend den vorher gemachten Erfahrungen bezüglich der Umsetzungen des Lactons mit Methyl-, Aethyl- und Phenyl-Magnesiumhaloiden, zwei Molekeln der Magnesiumverbindung mit je einer Cumarinmolekel reagiren. Danach berechneten sich auf 30 g Cumarin 52 g Benzylchlorid und 10 g Magnesium. Da sich indessen bei der Einwirkung ätherischen Benzylchlorids auf Magnesium stets ca. 35 pCt. Dibenzyl bilden, wurden, um diesem Umstand Rechnung zu tragen, 80 g des Chlorids und 16 g Metall verwandt auf 30 g des Lactons. Schon beim Eintropfen der absolut-ätherischen Cumarinlösung in die Magnesiumlösung schien es, als ob die Umsetzung bei weitem nicht mit der in den früheren Fällen beobachteten Heftigkeit verlaufe. Es entstand schliesslich eine klare, intensiv gelbe Lösung, die auch bei tagelangem Stehen sich nicht veränderte. Bei den vorher beschriebenen Versuchen war hierbei stets eine fortschreitende Verharzung und Dunkelfärbung aufgetreten. Als nun das Reactionsgemisch mittels Eis zersetzt wurde, bewies eine heftige Reaction, dass ein grosser Theil des Benzylmagnesiumchlorids noch unverbraucht geblieben sein müsse, was, da die Cumarinlösung bis zum letzten Tropfen deutlich reagirt hatte, zunächst sehr auffallend war. Eine Destillation der wie üblich in ätherischer Lösung gewonnenen Verbindung ergab bedeutende Mengen von Toluol und, wie erwartet, Dibenzyl. Die Hauptfraction sammelte sich bei 210—225° unter 13.5 mm Druck und wog 42 g. Im Destillationskolben verblieb ein ca 8 g wiegender Rückstand, der, in einen kleineren Kolben gebracht, ebenfalls unter ähnlichen Constanten wie die Hauptfraction überging und daher mit dieser vereinigt weiter fractionirt wurde. So wurde nach mehrfacher Destillation unter vermindertem Druck ein klares, gelbes, zähflüssiges Oel vom Sdp. 217—219° bei 12 mm Druck erhalten.

Das Gewicht der gewonnenen Verbindung betrug 47 g. Wenn ein Dibenzyl-*o*-cumaralkohol entstanden wäre, so hätte die theoretisch zu berechnende Ausbeute aus 30 g Cumarin 68 g, im Falle des Entstehens eines Diphenylchromens 64 g an Reactionsproduct betragen. Da ziemlich quantitativ gearbeitet worden war, so liess sich die um soviel geringere Ausbeute nur durch einen anderen Reactionsverlauf erklären. Die Elementaranalyse gab hier einen Anhaltspunkt. Die sich ergebenden Werthe stimmten weder auf ein Chromen noch auf einen *o*-Cumaralkohol, sondern auf die Zusammensetzung eines Benzyl-*o*-Oxystyryl-ketons.

0.3400 g Sbst.: 1.0043 g CO_2, 0.1863 g H_2O.

$C_{23}H_{20}O$.	Ber. C	88.42,	H	6.46.
$C_{23}H_{22}O_2$.	» »	83.59,	»	6.71.
$C_{16}H_{14}O_2$.	» »	80.64,	»	5.92.
	Gef. »	80.67,	»	6.13.

Ein zweiter Versuch zeigte, dass die Verbindung thatsächlich quantitativ entsteht, wenn auf je ein Molekül Cumarin ein Molekül der Magnesiumverbindung zur Verwendung kommt.

Die Substanz lässt ihre Eigenschaften als Ketophenol bezüglich der Phenolatbildung weit besser erkennen als dies beim Diphenyl-*o*-cumaralkohol der Fall war. Zwar löst kalte, wässerige Natronlauge sie auch nur sehr schwierig auf, beim Erwärmen indessen nicht unbeträchtlich. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung das Ketophenol wieder aus. Die leichtere Löslichkeit des Körpers beruht wohl darauf, dass der hemmende Einfluss einer mit Phenylen verbundenen C.OH-Gruppe nicht besteht, wie Letzteres beim Diphenyl-*o*-cumaralkohol der Fall ist. Auch das Triphenylcarbinol wirkt bekanntlich nicht auf Alkalien ein.

Das Benzyl-*o*-Oxystyrylketon nähert sich in seiner Farbe ebenso wie in seiner Structur dem Benzalacetophenon. Es stellt das *o*-Oxyderivat eines Homologen dieses Körpers dar:



o-Oxybenzalacetophenon



Benzyl-*o*-Oxystyrylketon.

Kostanecki hat dem Benzalacetophenon den Namen »Chalkon« beigelegt, um dessen Derivate kurz benennen zu können[1]). Das nächst höhere Homologe des Chalkons, das Benzylstyrylketon, liesse sich dementsprechend mit dem aus »Chalkhomon« zusammengezogenen Namen »Chalmon« bezeichnen. Dadurch würden beim Studium der Derivate dieses Ketons, wie des eben beschriebenen *o*-Oxychalmons, all zu formlose Wortungethüme jedenfalls vermieden.

Cumarin und α-Naphtylmagnesiumbromid.

Während bei der Einwirkung ätherischen Benzylchlorids auf Magnesium ca. 35 pCt. Dibenzyl entstehen, tritt bei der Darstellung des α-Naphtylmagnesiumbromids das analoge Nebenproduct, wenn überhaupt, jedenfalls in viel geringerer Menge auf. Dies schloss ich aus Resultaten, die in Fortsetzung früherer Versuche[2]) über Synthesen von Carbonsäuren mittels der in der aliphatischen Reihe zuerst von Grignard[3]) angewandten Methode bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf α-Naphtylmagnesiumbromid erhalten wurden. Es gelang hierbei, die α-Naphtoësäure in einer Ausbeute von fast 90 pCt. der theoretischen zu synthetisiren. (Ueber diese Versuche wird in

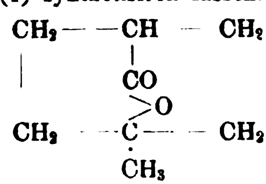
[1]) Kostanecki und Tambor, diese Berichte **32**, 1923 [1899].

[2]) Houben und Kesselkaul, diese Berichte **35**, 2519, 3695 [1902].

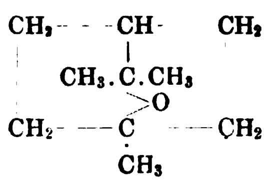
[3]) Ann. chim. phys. (7) **24**, 435.

Kürze berichtet.) Bei der Umsetzung des Cumarins nahm ich daher nur einen geringen Ueberschuss der Organomagnesiumverbindung. Unter Berechnung von zwei Mol. der Magnesiumverbindung auf je ein Mol. des Lactons kommen auf 25 g Cumarin 71 g α-Naphtylbromid und 8.3 g Magnesium. Angewandt wurden 86 g Bromid und 10 g Metall. Das Reactionsproduct liess sich auf die beschriebene Weise leicht gewinnen, doch zeigte es sich schwierig, die Substanz durch Destillation unter vermindertem Druck zu isoliren. Selbst bei einer 300° überschreitenden Temperatur des Luftbades und einem Druck von 12 mm blieben noch ca. 50 g des Products im Destillationskolben. (Vor der Destillation angestellte Versuche, den Körper durch Krystallisation zu reinigen, waren erfolglos geblieben.) Nach dem Erkalten stellte dieser Rückstand ein braunes, festes, colophoniumartiges Harz dar, auf dessen Analyse verzichtet wurde. Wenn man auf Grund der erhaltenen Menge und in Berücksichtigung der Annahme, dass sich wahrscheinlich nur wenig Dinaphtyl bildete, andere Nebenproducte aber bei der angewandten Temperatur jedenfalls zum grössten Theil übergehen mussten, eine Vermuthung aufstellen will, so ist auch hier die Reaction bei der ersten Phase stehen geblieben und ein *o*-Oxystyryl-α-naphtyl-keton entstanden, zumal sich ein Dinaphtyl-*o*-cumaralkohol wahrscheinlich leicht durch Krystallisation hätte gewinnen lassen. Von letzterer Verbindung hätten ca. 70 g, von einem Dinaphtylchromen 65.8 g, von dem Ketophenol ca. 47 g sich bilden müssen. Der letzten Zahl kommt das Gewicht des hoch siedenden Reactionsproducts am nächsten.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen sollen durch Studium ihrer Reductions- und Oxydations-Producte, sowie anderer Derivate näher untersucht werden. Ausserdem beschäftigen mich eine Reihe anderer Lactone, an welchen ich die Allgemeinheit der behandelten Reactionen feststellen will, um alsdann den Aufbau des Cineols und cineolartiger Verbindungen zu versuchen. So würde sich das Cineol vielleicht aus dem Lacton der Methyl-(4)-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1) synthetisiren lassen.



4-Methyl-1.4-Cyclohexanolid



Cineol.

Inwieweit sich die Reaction zur Entscheidung von Structurfragen bei desmotropen Lactonderivaten, wie z. B. beim Phenolphtaleïn, eignet, muss erst erforscht werden.

Auch die Untersuchung alkylirter Lactame, wie des *N*-Methylcarbostyrils, des Methylanthranils und solcher ringförmiger Körper, die die Gruppe $.CO.N(CH_3).C:$ und $.CO.N:C:$ enthalten, ist in Aussicht genommen.

Bei einigen der vorstehend beschriebenen Versuche hat Hr. Dr. L. Kesselkaul mich unterstützt.

Aachen, Technische Hochschule.

76. Theodor Posner: Zur Kenntniss der Disulfone. XIII. Weitere Mittheilungen über schwefelhaltige Derivate ungesättigter Ketone.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 26. Januar 1904.)

Wie ich vor ungefähr zwei Jahren[1]) gezeigt habe, findet in ungesättigten Ketonen, deren Doppelbindung der Ketogruppe benachbart steht, eine ganz gesetzmässige Beeinflussung der Ketogruppe durch die Doppelbindung statt, die durch Anhäufung von Alkylgruppen im Molekül verstärkt wird. Diese Beeinflussung zeigt sich darin, dass die Ketogruppe in Folge der Nachbarschaft der Doppelbindung in dem Maasse, wie die Wasserstoffe des Systems durch Alkylgruppen ersetzt werden, mehr und mehr ihre Reactionsfähigkeit gegen Mercaptane verliert. Besonders stark zeigt sich diese Beeinflussung naturgemäss, wenn eine Ketogruppe zwischen zwei benachbarten Doppelbindungen steht. Hier ist die Ketogruppe in keinem Fall mehr zur Sulfonbildung befähigt. Die Reaction dieser doppelt ungesättigten Ketone beschränkt sich also darauf, dass die beiden Doppelbindungen Mercaptane anlagern. In einer demnächst zu veröffentlichenden Arbeit werde ich zeigen, dass diese Additionsfähigkeit der Doppelbindungen nicht durch die Nachbarschaft der Ketogruppe bedingt ist, sondern den Kohlenstoffdoppelbindungen ganz allgemein, also auch in Kohlenwasserstoffen, zukommt.

Da mir die zweifellose Feststellung dieser Beeinflussung für eine andere Arbeit, mit der ich noch beschäftigt bin, von Wichtigkeit erschien, zog ich, ausser den schon früher behandelten, noch eine Reihe neuer, ungesättigter Ketone in den Kreis meiner Untersuchung. Das experimentelle Ergebniss dieser Nachprüfung möchte ich heute kurz mittheilen. Das theoretische Ergebniss ist vor allem eine völlige Be-

[1]) Diese Berichte 35, 799 [1902].

stätigung der angegebenen Gesetzmässigkeit. So zeigt sich bei den einfach ungesättigten Ketonen jetzt noch deutlicher als früher die Abnahme der normalen Ketonreaction bei Anhäufung von Alkylgruppen, und namentlich von Phenylresten. Während z. B. das Benzalaceton, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_3$, noch mit allen Mercaptanen an der Ketogruppe reagirt, thun dies das Dypnon, $C_6H_5.C(CH_3):CH.CO.C_6H_5$, und das Benzalacetophenon, $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$, nur noch mit dem am stärksten reagirenden Aethylmercaptan, das Benzaldesoxybenzoïn, $C_6H_5.CH:C(C_6H_5).CO.C_6H_5$, aber auch mit diesem nicht mehr, d. h. es zeigt nur noch die Additionsfähigkeit der Doppelbindung. Als neues Resultat der vorliegenden Arbeit wäre zu erwähnen, dass die Beeinflussung der Ketogruppe durch die Doppelbindung in merkbarer Weise nur stattfindet, wenn beide benachbart zu einander stehen, d. h. in der Gruppirung $\dot{C}:\dot{C}.\dot{C}:O$. So reagiren im Methylheptenon, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, im Gegensatz zu dem früher untersuchten Mesityloxyd, $(CH_3)_2C:CH.CO.CH_3$, sowohl Doppelbindung als auch Ketogruppe in normaler Weise. Dieser Einfluss der Entfernung beider Gruppen von einander stimmt durchaus mit meinen früher[1]) bei den Diketonen gemachten Erfahrungen überein.

Auch in Bezug auf doppelt ungesättigte Ketone werden durch die vorliegenden Versuche die Ergebnisse der früheren vollkommen bestätigt, dass in der Gruppirung $\dot{C}:\dot{C}.\underset{O}{\dot{C}}.\dot{C}:\dot{C}$ stets nur eine Anlagerung an beide Doppelbindungen stattfindet, die Ketogruppe aber die Fähigkeit, ein Disulfon zu bilden, völlig eingebüsst hat. Nach den in dieser Arbeit gemachten Erfahrungen scheint diese Reactionsunfähigkeit der Ketogruppe nicht auf die obige Gruppirung beschränkt zu sein, sondern sie wurde auch bei zwei Ketonen von der Gruppirung $\dot{C}:\dot{C}.\dot{C}:\dot{C}.CO$ constatirt.

Schliesslich möchte ich schon jetzt eine Vermuthung aussprechen, für die ich später experimentelle Beweise geben zu können hoffe. Es erscheint mir sehr wahrscheinlich, dass die erste Reaction zwischen dem System $\dot{C}:\dot{C}.\dot{C}:O$ und Mercaptan im Sinne der Thiele'schen Theorie verläuft, d. h., dass eine Anlagerung an die Endpunkte dieser Systeme conjugirter Doppelbindungen stattfindet. Hiernach würde durch Anlagerung des Mercaptans X.SH zunächst die enolartige Verbindung $\dot{C}(SX).\dot{C}:\dot{C}.OH$ entstehen, die sich aber im allgemeinen

[1]) Diese Berichte 35, 496 [1902].

sofort in die Ketoform C(SX).CH.C:O umlagert, d. h. in dasselbe Product, das durch einfache Addition von X.SH an die Kohlenstoffdoppelbindung erhalten werden würde. Die Reaction der doppelt ungesättigten Ketone von der Gruppirung C:C.C(:O).C:C wäre dann so zu deuten, dass die mittelständige Ketogruppe nach einander mit den beiden Kohlenstoffdoppelbindungen als conjugirtes System reagirt. Die schliesslich resultirende Verbindung würde also in folgenden Phasen entstehen: 1. Anlagerung eines Moleküls X.SH: C(SX).C:C(OH).C:C.

2. Umlagerung der Enolform in die Ketoform: C(SX).CH.C(:O).C:C.

3. Addition des zweiten Mercaptans: C(SX).CH.C(OH):C.C(SX).

4. Zweite Umlagerung der Enolform in die Ketoform:

C(SX).CH.C(:O).CH.C(SX).

Experimenteller Theil.

1. Ketone mit einer Doppelbindung.

In allen Fällen, bei denen nichts anderes angegeben ist, deckt sich die Arbeitsweise mit der früher[1]) beschriebenen.

Aethylidenaceton. Das aus Aethylidenaceton mit Aethylmercaptan erhaltene ölige Product lieferte bei der Oxydation ein hellgelbes Oel, das nach einigen Tagen erstarrte. Die krystallinische Masse gab nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, rhombische Blättchen vom Schmp. 106°, die in Wasser schwer, in Chloroform ziemlich schwer und in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Der Körper erwies sich als

2.4.4-Triäthylsulfonpentan (*Aethylidenacetontriäthylsulfon*),
$CH_3.CH(SO_2C_2H_5).CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2.CH_3$.

0.1254 g Sbst.: 0.1729 g CO_2, 0.0772 g H_2O. — 0.0900 g Sbst.: 0.1794 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{24}O_6S_3$.	Ber.	C 37.8,	H 6.8,	S 27.7.
	Gef.	» 37.6,	» 6.8,	» 27.4.

In analoger Weise wurde unter Anwendung von Benzylmercaptan erhalten:

[1]) Diese Berichte 35, 804 [1902].

2.4.4-Tribenzylsulfonpentan (*Aethylidenacetontribenzylsulfon*),
$CH_3.CH(SO_2.CH_2.C_6H_5).CH_2.C(SO_2.CH_2.C_6H_5)_2.CH_3$,
weisses, krystallinisches Pulver aus Alkohol. Schmp. 187—188°. Leicht löslich in Aether, Eisessig und Alkohol, schwerer in Wasser.

0.1348 g Sbst.: 0.1803 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{30}O_6S_3$. Ber. S 18.0. Gef. S 18.3.

Benzaldesoxybenzoïn. 5.6 g Benzaldesoxybenzoïn wurden mit 3.8 g Aethylmercaptan und 50 ccm mit Salzsäuregas gesättigten Eisessigs eine Stunde im zugeschmolzenen Rohr auf 40—50° erwärmt. Gelbes, knolliges Product, welches sich kaum in Wasser, leicht in Eisessig und Alkohol löst und aus Letzterem in feinen, rhombischen Nädelchen krystallisirt. Schmp. 172°.

1.2.3-Triphenyl-1-thioäthylpropan-3-on (*Thioäthyl-benzyldesoxybenzoïn*),
$C_6H_5.CH(SC_2H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$.

0.0993 g Sbst.: 0.2885 g CO_2, 0.0581 g H_2O. — 0.0789 g Sbst.: 0.0539 g $BaSO_4$. — 0.1529 g Sbst.: 0.1003 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{22}OS$. Ber. C 79.8, H 6.3, S 9.2.
Gef. » 79.3, » 6.5, » 9.4, 9.0.

Zur Darstellung des Sulfons wurde dieses Product in Eisessig gelöst und oxydirt. Es resultirte ein krystallinisches Product, das in Wasser schwer, in Eisessig und Alkohol in der Hitze leicht löslich war. Durch dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden glänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 206—207° erhalten. Dieselben sind:

1.2.3-Triphenyl-1-äthylsulfonpropan-3-on (*Aethylsulfonbenzyldesoxybenzoïn*), $C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$.

0.1285 g Sbst.: 0.0803 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{22}O_3S$. Ber. S 8.5. Gef. S 8.6.

Mit Benzylmercaptan reagirte das Benzaldesoxybenzoïn bei Gegenwart von Salzsäure-gesättigtem Eisessig schon in der Kälte. Das Reactionsproduct krystallisirte aus Alkohol in strahlig angeordneten Nädelchen vom Schmp. 207°, zeigte die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das entsprechende Aethylproduct und war:

1.2.3-Triphenyl-1-thiobenzylpropan-3-on (*Thiobenzyl-benzyldesoxybenzoïn*),
$C_6H_5.CH(SC_7H_7).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$.

0.0976 g Sbst.: 0.2958 g CO_2, 0.0508 g H_2O. — 0.0970 g Sbst.: 0.0567 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{24}OS$. Ber. C 82.3, H 5.9, S 7.9.
Gef. » 82.6, » 5.8, » 7.8.

Bei der Oxydation in Chloroformlösung lieferte diese Verbindung:

1.2.3-Triphenyl-1-benzylsulfonpropan-3-on (*Benzylsulfonbenzyl-desoxybenzoïn*), $C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH(C_6H_5).CO.C_6H_5$.

Dünne, spitze Nadeln aus Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Chloroform, unlöslich in Wasser. Schmp. 252—254°.

0.1642 g Sbst.: 0.0900 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{24}O_3S$. Ber. S 7.3. Gef. S 7.5.

Benzalpinakolin. Bei der Reaction zwischen Benzalpinakolin und Aethylmercaptan wurde ein öliges Product erhalten, das bei der Oxydation

1-Phenyl-1-äthylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (*Aethylsulfon-benzylpinakolin*), $C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.CO.C(CH_3)_3$,

lieferte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol, in welchem es ebenso wie in Chloroform sehr leicht löslich ist, und schmilzt bei 122—124°.

0.0912 g Sbst.: 0.0762 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{22}SO_3$. Ber. S 11.4. Gef. S 11.5.

Mit Benzylmercaptan lieferte dasselbe Keton ein festes Reactionsproduct, das in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser kaum löslich ist und aus Alkohol in derben, rhombischen Prismen krystallisirt. Es schmilzt bei 62—63° und ist

1-Phenyl-1-thiobenzyl-4-dimethylpentan-3-on (*Thiobenzylbenzylpinakolin*), $C_6H_5.CH(SC_7H_7).CH_2.CO.C(CH_3)_3$.

0.1192 g Sbst.: 0.0874 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{24}OS$. Ber. S 10.4. Gef. S 10.1.

Bei der Oxydation in Chloroformlösung lieferte es:

1-Phenyl-1-benzylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (*Benzylsulfonbenzyl-pinakolin*), $C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.C(CH_3)_3$.

Farblose, breite Nadeln aus Alkohol, die bei 133—134° schmelzen, leicht in Alkohol und Chloroform, schwerer in Aether und wenig löslich in Wasser sind.

0.1146 g Sbst.: 0.2942 g CO_2, 0.0681 g H_2O. — 0.1016 g Sbst.: 0.0704 g $BaSO_4$.

$C_{20}H_{24}O_3S$. Ber. C 69.8, H 7.0, S 9.3.
Gef. » 70.0, » 6.6, » 9.5.

Auch mit Thiophenol lieferte Benzalpinakolin ein krystallinisches Additionsproduct, das aus Alkohol in feinen, seidenglänzenden Nadeln

krystallisirt. Schmp. 86—88°. Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und heissem Aether. Es ist:

1 Phenyl-1-thiophenyl-4-dimethylpentan-3-on (*Thiophenylbenzylpinakolin*).

$C_6H_5.CH(SC_6H_5).CH_2.CO.C(CH_3)_3$.

0.1524 g Sbst.: 0.1178 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}OS$. Ber. S 10.7. Gef. S 10.6.

Das bei der Oxydation entstehende

1-Phenyl-1-phenylsulfon-4-dimethylpentan-3-on (*Phenylsulfonbenzylpinakolin*),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.CO.C(CH_3)_3$,

krystallisirt als feines, weisses Pulver aus Alkohol, und ist in diesem, sowie in Eisessig und Chloroform leicht löslich. Es schmilzt bei 161—164°.

0.1124 g Sbst.: 0.0776 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{22}O_3S$. Ber. S 9.7. Gef. S 9.5.

Benzalpropiophenon. Das mit Benzalpropiophenon und Benzylmercaptan erhaltene ölige Product ergab bei der Oxydation:

1-Benzylsulfon-1.3-diphenyl-2-methylpropan-3-on
(*Benzylsulfon-benzylpropiophenon*),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH(CH_3).CO.C_6H_5$.

Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, rhombischen Prismen vom Schmp. 152—153°.

0.0834 g Sbst.: 0.2223 g CO_2, 0.0457 g H_2O. — 0.1010 g Sbst.: 0.0636 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{22}O_3S$. Ber. C 72.8, H 6.1, S 8.4.
Gef. » 72.7, » 6.1, » 8.7.

Allylaceton. Bei der Oxydation des mit Benzylmercaptan erhaltenen Condensationsproductes entstand

2.2.5-Tribenzylsulfonhexan (*Allylacetontribenzylsulfon*),

$CH_3.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_2.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).CH_3$.

Warzenförmig angeordnete Nädelchen aus heissem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 129—130°.

0.1214 g Sbst.: 0.2630 g CO_2, 0.0692 g H_2O. — 0.1114 g Sbst.: 0.1441 g $BaSO_4$.

$C_{27}H_{32}O_6S_3$. Ber. C 59.1, H 5.8, S 17.5.
Gef. » 59.1, » 6.3, » 17.8.

In ganz analoger Weise entstand bei Anwendung von Aethylmercaptan

2.2 5-Triäthylsulfonhexan (*Allylacetontriäthylsulfon*),
$CH_3.C(SO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$,

das erst nach mehreren Wochen krystallinisch wurde. Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 125—130°, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform lösen.

0.1442 g Sbst.: 0.2085 g CO_2, 0.0903 g H_2O. — 0.1248 g Sbst.: 0.2428 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{26}O_6S_3$. Ber. C 39 8, H 7.2, S 26.5.
Gef. » 39.4, » 7.0, » 26.7.

Allylacetophenon lieferte in gleicher Weise:

1-Phenyl-1 1 4-Triäthylsulfonpentan (*Allylacetophenontriäthylsulfon*),
$C_6H_5.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_2.CH_2.CH(SO_2.C_2H_5).CH_3$.

Farblose, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 163°.

1-Phenyl-1.1.4-tribenzylsulfonpentan (*Allylacetophenontribenzylsulfon*),
$C_6H_5.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_2.CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).CH_3$.

Krystalle vom Schmp. 225° aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aether und Chloroform.

0.1120 g Sbst.: 0.2597 g CO_2, 0.0556 g H_2O. — 0.1594 g Sbst.: 0.1786 g $BaSO_4$.

$C_{32}H_{34}O_6S_3$. Ber. C 63.0, H 5.6, S 15.7.
Gef. » 63.2, » 5.5, » 15.4.

Methylheptenon ergab die folgenden beiden Sulfone:

2-Methyl 2.6.6-triäthylsulfonheptan (*Methylheptenontriäthylsulfon*),
$(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5).CH_2.CH_2.CH_2.C(SO_2.C_2H_5)_2.CH_3$.

Dieser Körper wurde durch mehrfaches Umlösen aus heissem Wasser gereinigt, konnte jedoch nicht krystallisirt und daher auch nicht völlig rein erhalten werden. Trotzdem steht nach der Analyse seine Zusammensetzung ausser Zweifel.

0.0436 g Sbst.: 0.0719 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{30}O_6S_3$. Ber. S 24.6. Gef. S 22.7.

2-Methyl-2.6.6-tribenzylsulfonheptan (*Methylheptenontribenzylsulfon*),
$(CH_3)_2C(SO_2.C_7H_7).CH_2.CH_2.CH_2.C(SO_2.C_7H_7)_2.CH_3$.

Farblose, mattglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 158°. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Alkohol, schwerer in Eisessig.

0.0922 g Sbst.: 0.2092 g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.0984 g Sbst.: 0.1171 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{36}O_6S_3$. Ber. C 60.4, H 6.3, S 16.7.
Gef. » 60.0, » 6.4, » 16.4.

2. Ketone mit zwei Doppelbindungen.

Dibenzaldiäthylketon. Es wurden erhalten:

1.5-Diphenyl-1.5-diäthylsulfon-2.4-dimethylpentan-3-on (Diäthylsulfon-dibenzyldiäthylketon),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH(CH_3).CO.CH(CH_3).CH(SO_2.C_2H_5).C_6H_5$.

Dasselbe konnte nicht fest erhalten werden und wurde daher roh analysirt.

0.1118 g Sbst.: 0.1008 g $BaSO_4$.

$C_{23}H_{30}O_5S_2$. Ber. S 14.2. Gef. S 12.4.

1.5-Diphenyl-1.5-dibenzylsulfon-2.4-dimethylpentan-3-on (Dibenzylsulfon-dibenzyl-diäthylketon),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH(CH_3).CO.CH(CH_3).CH(SO_2.C_7H_7).C_6H_5$.

Rosettenförmig angeordnete Nadeln aus Alkohol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Schmp. 209—210°.

0.1347 g Sbst.: 0.3398 g CO_2, 0.0734 g H_2O. — 0.1431 g Sbst.: 0.1188 g $BaSO_4$.

$C_{33}H_{34}O_5S_2$. Ber. C 69.0, H 5.9, S 11.2.
Gef. » 68.8, » 6.1, » 11.4.

Cinnamylidenaceton. Dieses Keton wurde mit Mercaptan und salzsäuregesättigtem Eisessig im zugeschmolzenen Rohr auf 50° erhitzt und die resultirenden Oele nach der üblichen Reinigung oxydirt. Es wurden erhalten:

1-Phenyl-1.3-diäthylsulfonhexan-3-on (Diäthylsulfonphenylbutyl-methylketon),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.CO.CH_3$.

Halbfeste Masse, die sich nicht umkrystallisiren liess, deren Zusammensetzung aber durch folgende Analyse sichergestellt ist.

0.0956 g Sbst.: 0.1322 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{24}O_5S_2$. Ber. S 17.8. Gef. S 19.0.

1-Phenyl-1.3-dibenzylsulfonhexan-5-on (Dibenzylsulfon-phenylbutyl-methylketon),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.CH_3$.

Feine Nädelchen aus Eisessig. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, wenig in Wasser. Schmp. 265°.

0.1435 g Sbst.: 0.3378 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.1248 g Sbst.: 0.1181 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{28}O_5S_2$. Ber. C 64.5, H 5.8, S 13.2.
Gef. » 64.2, » 6.1, » 13.1.

1-Phenyl-1.3-diphenylsulfonhexan-5-on (*Diphenylsulfonphenylbutyl-methylketon*),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.CH(SO_2.C_6H_5).CH_2.CO.CH_3$.

Feine Nädelchen vom Schmp. 107—109° aus verdünntem Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.0616 g Sbst.: 0.0621 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{24}O_5S_2$. Ber. S 14.0. Gef. S 13.8.

Cinnamylidenacetophenon lieferte in üblicher Weise folgende drei Sulfone:

1.3-Aethyldisulfon-1.5-diphenylpentan-5-on (*Diäthylsulfonphenylbutyl-phenylketon*),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.CH(SO_2.C_2H_5).CH_2.CO.C_6H_5$.

Konnte nicht krystallinisch und daher auch nicht in reinem Zustande erhalten werden, doch deutet die Analyse des schwer flüssigen Oels mit Bestimmtheit auf vorstehende Verbindung.

0.0342 g Sbst.: 0.0413 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{26}O_5S_2$. Ber. S 15.2. Gef. S 16.5.

1.3-Dibenzylsulfon-1.5-diphenylpentan-5-on (*Dibenzylsulfonphenylbutyl-phenylketon*),

$C_6H_5.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CH(SO_2.C_7H_7).CH_2.CO.C_6H_5$.

0.1066 g Sbst.: 0.2137 g CO_2, 0.0443 g H_2O. — 0.1066 g Sbst.: 0.0881 g $BaSO_4$.

$C_{31}H_{30}O_5S_2$. Ber. C 68.1, H 5.5, N 11.7.
Gef. » 67.8, » 5.8, » 11.4.

1.3-Dithiophenyl-1.5-diphenylpentan-5-on (*Dithiophenylphenylbutyl-phenylketon*),

$C_6H_5.CH(SC_6H_5).CH_2.CH(SC_6H_5).CH_2.CO.C_6H_5$.

Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmp. 102°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform.

0.0682 g Sbst.: 0.0705 g $BaSO_4$.

$C_{29}H_{26}OS_2$. Ber. S 14.1. Gef. S 14.2.

Bei der Oxydation dieser Verbindung konnte merkwürdigerweise keine einheitliche Substanz gewonnen werden.

Der experimentelle Theil der vorstehenden Arbeit wurde von Hrn. Dr. S. Wermer ausgeführt, in dessen Dissertation[1]) sich die ausführlichen Angaben über die angewandten Arbeitsmethoden finden.

Greifswald, Januar 1904.

[1]) S. Wermer, Inaug.-Dissert., Greifswald 1903.

77. Giuseppe Oddo: Zur Geschichte der Constitutionsfrage des Camphers.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Cagliari.]

(Eingegangen am 18. Januar 1904.)

Nachdem nunmehr in so glänzender Weise von G. Komppa[1]) die Synthese der Camphersäure und damit auch des Camphers nach der Bredt'schen Formel durchgeführt worden ist, sollte auch bezüglich der Geschichte der Constitutions-Erkenntniss dieser Substanz die Wahrheit zu vollem Rechte kommen.

In dem interessanten, kürzlich veröffentlichten Werk von O. Aschan[2]) »Die Constitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate« heisst es Seite 11 und 12, dass die Campherformel von N. Collie älter ist als die, welche ich vorgeschlagen habe.

Diese Behauptung, die ich auch in anderen Büchern[3]) und in einigen Originalabhandlungen[4]) gefunden habe, ist nun durchaus ungenau[5]); denn thatsächlich ist meine Formel bereits im Jahrgang 1891 der Gazzetta chimica italiana mit dem Datum vom März[6]) veröffentlicht worden; dagegen trägt die von N. Collie das Datum London, Februar 1892, und findet sich in diesen Berichten, im Heft der Sitzung

---

[1]) Diese Berichte 36, 4332 [1903]

[2]) Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn, 1903.

[3]) Handbuch der Stereochemie von Bischoff-Walden.

[4]) Cazeneuve, Bull. Soc. chim. [3] 9, 39—40.

[5]) Diese Ungenauigkeit ist die grösste, aber nicht die einzige, welche der Autor zu meinem Schaden begeht; so schreibt er S. 19 Hoogewerff und van Dorp die von mir in Gemeinschaft mit Leonardi entdeckte Umwandlung von Isonitrosocampher in das Mononitril der Camphersäure:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:N.OH\\ \dot{C}O\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}CN\\ CO_2H\end{matrix},$$

(Gazz. chim. ital. 1896, I, 405) und S. 27 Angeli das von mir ausgeführte Studium (vergl. dieselbe Arbeit und vorher Gazz. chim. ital. 1893, I, 300) über die Einwirkung von Acetylchlorid auf den Isonitrosocampher zu.

[6]) S. 505—569. Eine Bestätigung dieses Datums kann jeder aus meiner These in den Verhandlungen der Universität Palermo ersehen, die ich behufs Habilitirung als Privatdocent in der allgemeinen Chemie verfasst hatte. Die Prüfungscommission hatte mir als These gerade das Studium der Constitution des Camphers gestellt, und in den ersten Tagen des März 1891 reichte ich von der in den 6 Monaten, die mir Zeit gelassen waren, fertiggestellten Arbeit eine Abschrift, die noch dort ist, bei der Commission ein, eine andere sandte ich zur Veröffentlichung an die Redaction der Gazzetta chimica ital.

vom 28. März[1]), abgedruckt: sie ist demnach etwa ein Jahr jünger als meine Formel.

Aber was veranlasst mich, die Priorität meiner Formel gegenüber der von N. Collie hervorzuheben?

Ein kurzer historischer Rückblick soll dies zeigen.

Bis zum Jahre 1891 handelte es sich bei den zahlreichen Formeln, die vorgeschlagen waren, die Constitution des Camphers zu veranschaulichen, nur um einige wenige Grundformen, die man im Wesentlichen, fast chronologisch, wie folgt zusammenfassen kann:

1. Die 10 Kohlenstoffatome des Moleküls wurden in offener Kette verbunden angenommen, mit zwei Doppelbindungen (Formeln von V. Meyer und Flawitzky).

2. Der Campher wurde als Derivat des Tetrahydrocymols aufgefasst und enthielte darnach vorgebildet in seinem Molekül die beiden Seitenketten CH_3 und C_3H_7 in *p*-Stellung (Formel von Kekulé mit den Modificationen von Bruylants, Ballo, Haller, U. Schiff, Kanonnikow und Bredt bezüglich der Stellung der Doppelbindung und der Function des Sauerstoffs).

3. Das Camphermolekül sollte ein hydrirtes Benzolsechseck enthalten und die anderen vier Kohlenstoffatome zum Theil als Seitenketten (eine oder zwei), und zum Theil an jenen Kern durch zwei Kohlenstoffatome in *o* Stellung derart gebunden, dass ein zweiter Ring sich bildet; hierbei sind die directen Beziehungen des Camphers zum Cymol, wie sie doch aus vielen Reactionen sich ergaben, ausser acht gelassen (Formeln von Kachler, Armstrong, Armstrong und Miller, Marsh, ausser der älteren von Hlasiwetz mit drei Kernen, bei der ein Sauerstoffatom mit Aetherfunction ein Glied des einen der Ringe bildete).

Ich veröffentlichte nun Anfangs 1891 meine Formel und bin so der Erste gewesen, der unter Berücksichtigung der innigen Beziehungen zwischen Campher und Cymol die neue Vorstellung aufgebracht hat, dass die C_3H_7-Gruppe des Cymols im Campher statt als offene Seitenkette sich direct an das Sechseck des Hexahydrobenzols gebunden vorfindet, um so einen zweiten Kern zu bilden; dabei blieb einer der Angriffspunkte dieses zweiten Kernes immer in *p*-Stellung zum Methyl, der einzigen offenen Kette dieses Moleküls.

[1]) S. 1073 und 1108—1118.

Zudem bin ich der Erste gewesen, der die Möglichkeit der Existenz von zwei alicyclischen Kernen annahm, die untereinander anders als in *o*-Stellung verknüpft sind — bislang kannte man nur solche in *o*-Stellung —, und der zeigte, wie man durch ihre Sprengung an verschiedenen Stellen die zahlreichen damals bekannten Derivate des Camphers zu erklären in der Lage war, ohne zu erkünstelten Deutungen seine Zuflucht nehmen zu müssen.

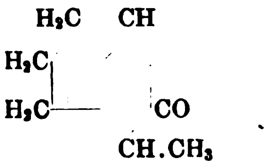
Wenn die von mir vorgeschlagene Formel selbst auch kein Glück hatte, so hatten es dagegen in vollem Maasse die beiden Grundvorstellungen, denen sie entstammte, und diese führten zu den heutigen Erfolgen. Meine Formel dagegen stiess beim Erscheinen auf einen schwerwiegenden Einwand, den ich allerdings nicht erwarten konnte. Fast gleichzeitig nämlich zeigte Widmann[1]), dass das altbekannte, seit langem studirte Cymol statt der Propylgruppe, welche bisher darin allgemein angenommen und auch bei meiner Campherformel vorausgesetzt war, eine Isopropylgruppe enthielt.

Die beiden neuen Grundanschauungen aber, von denen meine Formel ausgegangen war, wiesen den Weg zu einer Reihe von neuen Speculationen. Denn in der That, wie bereits erwähnt, ändert etwa ein Jahr später N. Collie[2]), der schon die Entdeckung von Widmann kennt, meine Formel derart um, dass er die Isopropylgruppe des Cymols an das zu ihr orthoständige Kohlenstoffatom mittels des endständigen Kohlenstoffatoms bindet; einige Monate darauf verbindet Bouveault[3]) die Isopropylgruppe, immer mittels des endständigen Kohlenstoffatoms, mit dem Kohlenstoffatom in *p*-Stellung, das die Methylgruppe trägt — und alle beide beeilen sich, rein theoretische Abhandlungen zu veröffentlichen, wie ich es fast ausschliesslich gemacht hatte; und schliesslich — ein Jahr später — verbindet Bredt, auf Grund seiner Entdeckung der Trimethylbernsteinsäure unter den Destillationsproducten der Camphoronsäure, die Isopropylgruppe wie Bouveault in *p*-Stellung, jedoch vermittels des mittelständigen Kohlenstoffatoms. Demnach ist es also die von mir begründete Auffassung, die nunmehr in allen neu vorgeschlagenen Formeln vorherrscht — wie früher, von 1873 an, vorwiegend die Kekulé'sche Auffassung vorgeherrscht hatte —, und je nach den durch die neuaufgefundenen

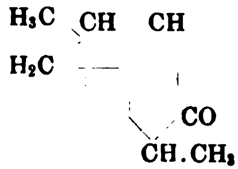
[1]) Diese Berichte 24, 439 [1891]. [2]) loc. cit.

[3]) Bull. soc. chim. [3] 7, 527 [1892]. Seite 530 schreibt er: »M. Collie admet la présence d'un noyau latéral fixé en ortho: avant lui M. Oddo avait proposé un noyau latéral fixé en meta ...«

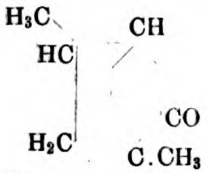
Thatsachen bedingten Forderungen änderte man sie ab. Dies geht klar hervor aus einem Vergleich der betreffenden vier Formeln:



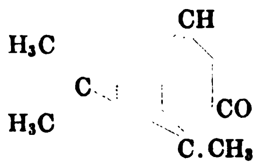
G. Oddo (März 1891).



N. Collie (Februar 1892).

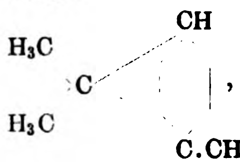


L. Bouveault (Juni 1892).



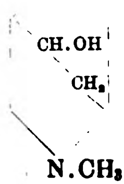
J. Bredt (December 1893).

Ich sagte, dass auch meine zweite grundsätzliche Vorstellung von der Möglichkeit der Existenz von zwei alicyclischen Kernen, die unter einander anders als in *o*-Stellung verbunden sind, sogleich einen Erfolg hatte, der jetzt ein vollständiger ist; und das beweist ausser den oben wiedergegebenen Campherformeln von Bouveault und von Bredt die Pinenformel mit Bindungen in *m*-Stellung:



welche von G. Wagner Juni 1894 vorgeschlagen und 1896 von A. von Baeyer mit der an ihm gewohnten Classicität bewiesen wurde.

Allerdings ist diese letztere Vorstellungsweise, wenn ich auch der erste war, der sie auf dem Gebiete des Camphers und der Terpene annahm, auf dem Gebiete der Alkaloïde einige Monate nach mir, nämlich October 1891, von G. Merling[1]) durch eine neue Tropinformel:



in den Vordergrund gerückt worden. Auch diese Formel hatte, wie

[1]) Diese Berichte 24, 3113 [1891].

meine Campherformel, selbst keinen Erfolg, wohl aber wirkte sie durch die neuen Ansichten, zu denen sie Veranlassung gab.

Man muss also folgern: Das Jahr 1891 ist zweifelsohne als der Beginn einer Reihe neuer Anschauungen auf dem Gebiete der natürlichen, mehrkernigen, alicyclischen Verbindungen zu bezeichnen; denn damals erst schwand das Vertrauen zu den etwas zu starren Vorstellungen, die nach den genialen Speculationen von Kekulé in der Chemie vorherrschten — und niemand wird leugnen können, dass das Verdienst, diese Erneuerung in's Werk gesetzt zu haben, auf dem Gebiete des Camphers und der Terpene mir zukommt, wie es Merling auf dem Gebiete der Alkaloïde gebührt.

---

78. H. Geisow: Ueber die Oxydation des Formaldehyds mit Superoxyden.

[Mittheilung a. d. chem. Laboratorium d. Physikal. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Bei der grossen physiologischen Bedeutung des Formaldehyds schien es wünschenswerth, die Producte seiner Oxydation und Reduction mit verschiedenartigen Agentien genau zu untersuchen.

Im Folgenden seien die Resultate mitgetheilt, die ich bei Einwirkung einiger Superoxyde auf Formaldehyd erhielt:

1. Theoretischer Theil.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Formaldehyd in alkalischer Lösung ist bereits von Blank und Finkenbeiner[1]) untersucht und zu einer quantitativen Bestimmungsmethode des Formaldehyds ausgearbeitet worden. — Blank und Finkenbeiner stellten fest, dass bei der Oxydation in alkalischer Lösung neben Ameisensäure ein Gas entsteht, das alle charakteristischen Eigenschaften des Wasserstoffs zeigt.

Ich habe meine Versuche in neutraler und schwach saurer Lösung angestellt und konnte auch so das Auftreten von Wasserstoff beobachten, den ich durch alle typischen Reactionen (Verbrennung, spec. Gewicht, sowie durch Explosion mit Luft über Quecksilber) einwandsfrei nachweisen konnte.

Im Gegensatz zu der Oxydation in alkalischer Lösung, die nach Blank und Finkenbeiner Ameisensäure liefert, konnte als Oxy-

---

[1]) Diese Berichte 31, 2979 [1898].

dationsproduct in saurer und neutraler Lösung nur Kohlensäure nachgewiesen werden. Bei jeder Versuchsanordnung, mag nun der Aldehyd oder das Oxydationsmittel im Ueberschuss gehalten worden sein, war es unmöglich, die Bildung von Ameisensäure zu constatiren. Sowohl die Reaction des Erhitzens mit Schwefelsäure in dem mit Wasserdampf übergetriebenen Destillat (kein Kohlenoxyd), als auch die übrigen Ameisensäurereactionen (vergl. experimenteller Theil) versagten. Ein quantitativer Versuch wies darauf hin, dass die Reaction im Sinne der Gleichung:

$$CH_2O + H_2O_2 = CO_2 + H_2O + H_2$$

verläuft.

Zwecks Feststellung, ob der entwickelte Wasserstoff aus dem Formaldehyd oder dem Dihydroperoxyd stammt, wurden Versuche mit einem Salz des Wasserstoffsuperoxyds — Baryumsuperoxyd — ausgeführt. In diesen Fällen entwickelte sich gleichfalls Wasserstoff. Das Baryumsuperoxyd wurde in das Carbonat verwandelt. Um den Einwand zu begegnen, dass die Selbsterwärmung der Reaction die Temperatur erreiche, bei welcher der Zerfall der Ameisensäure in Kohlensäure und Wasserstoff ein freiwilliger ist (160°), wurde der Versuch auch in grosser Verdünnung ausgeführt und Sorge getragen, dass die Temperatur sich nicht über den Siedepunkt des Wassers erhöhen konnte. Auch in diesem Falle konnte nur Carbonat und kein Formiat nachgewiesen werden. Dass freier, sogar nascirender Wasserstoff neben starkem Wasserstoffsuperoxyd möglich ist, scheint zwar sehr auffallend, steht aber in vollstem Einklang mit den Mittheilungen von Blank und Finkenbeiner, sowie auch mit den Arbeiten von M. Traube[1], der gelegentlich der Aufstellung seiner Wasserstoffsuperoxydtheorie ähnliche Wahrnehmungen machte.

Vergleicht man übrigens diese Reaction mit der bekannten Darstellungsweise von chemisch reinem Wasserstoff aus ameisensauren Salzen und Alkali:

$$HCO_2Na + NaOH = Na_2CO_3 + H_2$$
$$HCOH + BaO_2 = BaCO_3 + H_2,$$

so scheinen im Grunde genommen beide Reactionen verwandt, nur sind die Oxydationsstufen der Componenten gegeneinander vertauscht.

Diese Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und Baryumsuperoxyd auf Formaldehyd lässt sich nicht zu einer allgemeinen Darstellungsweise der Kohlenwasserstoffe ausarbeiten, wie die ihr verwandt scheinende Reaction zwischen ameisensauren Salzen und Alkali (s. o.).

[1]) Diese Berichte 15, 664 [1882].

Schon bei dem Versuch, Methan aus Acetaldehyd und Superoxyden nach der Gleichung

$$H_3C.COH + BaO_2 = BaCO_3 + CH_4$$

zu gewinnen, zeigt es sich, dass fast aller Aldehyd theils verharzt, theils direct zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird.

Es ist nicht gelungen, durch Abänderungen der Versuchsbedingungen irgend ein Zwischenstadium der Reaction festzuhalten[1]). Der Formaldehyd nimmt auch in dieser Hinsicht, wie so oft, eine Sonderstellung ein.

Von Interesse schien es nun auch, die Einwirkung der sog. falschen Superoxyde und Dioxyde, wie MnO_2 und PbO_2, auf Formaldehyd zu prüfen. Hier zeigte es sich, dass man in allen Fällen nur bis zur Ameisensäure gelangt. Wie auch die Mengenverhältnisse gewählt wurden, in keinem Falle konnte Kohlensäure oder Carbonat nachgewiesen werden.

Es scheint somit, dass bei der Oxydation des Formaldehyds mit echten Superoxyden wenigstens in saurer oder neutraler Lösung die beiden Sauerstoffatome des Wasserstoffsuperoxyds, ähnlich wie Traube es bei seiner Wasserstoffsuperoxydtheorie gezeigt hat, als Molekül vereinigt bleiben, denn sonst müsste sich bei ungenügender Menge des Oxydationsmittels in irgend einem Falle Ameisensäure gebildet haben. Nur die Auffassung, dass gleichzeitig zwei Atome, deren gegenseitige Bindung nicht gelöst wird, oxydirend eingreifen, gestattet eine einwandsfreie Erklärung dafür, dass nur Kohlensäure entsteht.

Die Frage, ob zuerst eine Anlagerung des Wasserstoffsuperoxyds an den Formaldehyd unter Bildung eines Formylwasserstoffsuperoxyds erfolgt, wird der Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Bei den Dioxyden sind die Sauerstoffatome unter sich nicht gebunden, und so erklärt es sich, dass sie zur Oxydation keinen molekularen Sauerstoff, sondern einzelne Atome liefern. In diesem Falle resultirt Ameisensäure.

2. Experimenteller Theil.

Ca. 100 ccm 3-procentiges Wasserstoffsuperoxyd wurde in einem Kölbchen mit etwa 10 ccm käuflicher Formalinlösung gemischt und

---

[1]) Es hat den Anschein, als ob die Einwirkung von BaO_2 auf Benzaldehyd merkwürdiger Weise kaum mehr Benzoësäure liefert, als auf Rechnung der Selbstoxydation des Benzaldehyds zu setzen ist.

Wasserstoffsuperoxyd dagegen scheint sich an Benzaldehyd unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff zu einem Benzoylwasserstoffsuperoxyd zu addiren, das dann mit einem neuen Molekül Benzaldehyd Benzoësäure bildet. Jedenfalls verläuft dieser Vorgang sehr langsam. Meine Untersuchung der Reaction ist noch nicht abgeschlossen.

auf einem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Minuten stiegen Gasblasen auf. Die Reaction verläuft, wenn sie einmal eingeleitet ist, auch ohne weitere Wärmezufuhr. Das sich entwickelnde Gas wurde in einem Gasometer gesammelt und dann qualitativ untersucht. Die Trübung von Barytwasser bewies die Anwesenheit von Kohlensäure. Nach Absorption des Kohlendioxyds durch zwei mit concentrirter Kalilauge gefüllte Waschflaschen erwies sich der Rest des Gases als Wasserstoff. Er verbrannte mit farbloser Flamme, zeigte ein geringes specifisches Gewicht und konnte mit Luft gemischt über Quecksilber zur Explosion gebracht werden. Das Resultat der Verpuffung war folgendes: 9.8 ccm Gas auf 100 ccm mit Luft gemengt, contrahirten sich nach der Explosion auf 86.1 ccm (entsprechend 9.3 ccm Wasserstoff).

Die Concentration der angewandten Reagentien wurde in einem zweiten Versuch geändert: es wurden 3.7-procentige Formalinlösung und 30-procentiges Wasserstoffsuperoxyd angewandt. Das qualitative Ergebniss blieb das gleiche.

Zur quantitativen Messung des entwickelten Wasserstoffs wurde folgender Versuch angestellt:

Ein mit dreifach durchbohrtem Gummistopfen verschlossenes Kölbchen stand mit einem mit Kalilauge gefüllten Stickstoffrohr — wie bei organischen Elementaranalysen gebräuchlich — in Verbindung. 1 ccm 3.7-procentiger Formalinlösung wurde nun in diesem Kölbchen mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt. Durch die zweite Oeffnung des Gummistopfens wurde reine Kohlensäure in die verdünnte Formalinlösung in mässig starkem Strome eingeleitet und nach völliger Verdrängung der Luft durch die dritte Bohrung des Gummistopfens mit Hülfe eines Tropftrichters starkes Wasserstoffsuperoxyd zufliessen gelassen. Das Kölbchen wurde auf dem Wasserbade erwärmt; um aber einen Verlust an Formaldehyd zu verhindern, wurde Sorge getragen, dass die Temperatur des Reactionsgemisches 60° nicht überstieg. Der sich entwickelnde Wasserstoff wurde am nächsten Tage gemessen. Resultat (reduc.):

1 ccm Formalin (3.7-procentig) lieferte 27.8 ccm Wasserstoff (Theorie 27.56 ccm).

Ameisensäure konnte in der restirenden Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Die Flüssigkeit wurde mit reinem, überschüssigem Quecksilberoxyd versetzt und nach dem Abfiltriren mit einigen Tropfen Salzsäure ermärmt. Es fiel kein Calomel aus. Ein Zusatz von Carbonat erwies gleichfalls die Abwesenheit von freier Säure (es konnte nur ein geringes Aufbrausen beobachtet werden, das seine Erklärung darin findet, dass das Wasserstoffsuperoxyd schwach sauer reagierte), und der Ver-

such, mit Bleiacetat das immerhin nicht leicht lösliche, ameisensaure Blei zu bilden, verlief gleichfalls resultatlos.

Es ist also die Reaction im Sinne der Gleichung

$$CH_2O + H_2O_2 = CO_2 + H_2O + H_2$$

verlaufen.

Um festzustellen, dass der entwickelte Wasserstoff thatsächlich aus dem Formalin stammt, wurden Versuche mit reinem Baryumsuperoxyd angestellt.

Reines, hydratisches Baryumsuperoxyd wurde auf folgende Weise gewonnen, weil sich die von Thomsen[1]) empfohlene Reinigungsmethode als wenig zweckmässig erwies:

Man fällt Baryumchloridlösung oder Barytwasser mit einer Lösung von Natriumsuperoxyd in Eiswasser (zu deren Filtration sich die gehärteten Filter der Firma Schleicher und Schüll sehr praktisch erwiesen). Zur Entfernung des mitniedergeschlagenen Hydroxyds und der Spuren von anhaftendem Alkali wäscht man so lange mit destillirtem, warmem Wasser aus, bis die Waschwässer angesäuerte Permanganatlösung deutlich entfärben, denn das Superoxydhydrat wird erst gelöst, wenn alles Hydroxyd herausgewaschen ist. Nachlassen der alkalischen Reaction wird man nie becbachten, da ja auch Baryumsuperoxyd schwach alkalische Eigenschaften hat. Der so ausgewaschene Rückstand zeigt dann nach dem Trocknen im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz die Zusammensetzung $BaO_2.8H_2O$ und ist, wie eine Titration mit Permanganat bewies, frei von Hydroxyd.

Mit einer Probe dieses reinen Superoxydhydrates wurde ein dem oben beschriebenen analoger Versuch zur quantitativen Messung des entwickelten Wasserstoffs angestellt, der eine Wasserstoffmenge von 98.15 pCt. der Theorie ergab. Die Bedingungen waren die gleichen wie bei dem Versuch mit Wasserstoffsuperoxyd. Es empfiehlt sich, bei quantitativen Versuchen die Formalinlösung nicht stärker als 5-procentig zu wählen, und das Baryumsuperoxyd in Wasser aufzuschlämmen, weil sonst die Einwirkung auch bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine zu plötzliche ist.

Das Oxydationsproduct stellte sich als Baryumcarbonat heraus. Ameisensäure konnte durch Erwärmen mit Schwefelsäure als Kohlenoxyd nicht nachgewiesen werden.

Die Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf concentrirte, ca. 40-procentige Formalinlösung wäre event. als Vorlesungsversuch geeignet und soll hier kurz beschrieben werden:

Uebergiesst man käufliches Baryumsuperoxyd mit Formalinlösung, so beobachtet man anfangs gar keine Einwirkung. Nach etwa 1—2 Minuten entwickeln sich kleine Gasbläschen, und gleich darauf bemerkt man eine stürmische Entwickelung von Wasserstoff unter lebhafter Wärmeabgabe.

---

[1]) Diese Berichte 6, 73 [1874].

Versuche, die den Zweck hatten, die Reaction

$$CH_2O + BaO_2 = BaCO_3 + H_2$$

zu einer allgemeinen Darstellungsweise für Kohlenwasserstoffe der Methanreihe auszudehnen, schlugen fehl.

Sowohl reiner, aus Aldehydammoniak gewonnener, wie auch roher Acetaldehyd wurden mit Baryumsuperoxyd in ungefähr den berechneten Mengen auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Das sich entwickelnde Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen. Die qualitative Untersuchung ergab aber nur Kohlensäure. — Da Baryumsuperoxyd auch noch wie ein Alkali wirkt, bildete sich in grosser Menge Aldehydharz.

Zwecks Feststellung, ob auch Dioxyde im Stande seien, den Formaldehyd direct zur Kohlensäure zu oxydiren, wurde Formalinlösung mit einem Ueberschuss von Braunstein und Bleidioxyd 8—10 Stunden am Rückflusskühler auf einem Wasserbade gekocht. Die filtrirte Lösung zeigte stark saure Reaction. Ausserdem war Mangano- resp. Blei-Salz in Lösung gegangen. Die Abscheidung des Metalls durch Schwefelammonium wird durch die Anwesenheit von noch nicht oxydirtem Formaldehyd, der das Schwefelammonium sofort unter Schwefelabscheidung zerstört, sehr erschwert. Deshalb wurde die filtrirte Lösung mit Alkohol und Aether in der Kälte stehen gelassen, wobei sich bald eine reichliche Menge kleiner Krystalle abschied, die sich durch alle typischen Reactionen (wie trocknes Erhitzen, Abspaltung von Kohlenoxyd mit Schwefelsäure) als die Formiate von Mangan und Blei erwiesen. Kohlensäure konnte nicht nachgewiesen werden.

---

79. H. Decker und Oskar Klauser: Ueber Papaveriniumbasen.

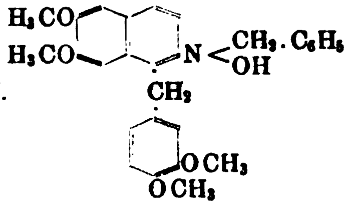
(Eingegangen am 25. Januar 1904.)

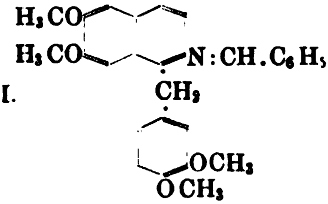
Die Basen aus den Papaverinhalogenalkylaten sind mehrfach untersucht worden[1]), doch gehen die Angaben hinsichtlich ihrer Structur und empirischen Zusammensetzung auseinander.

Stransky nahm an, es liessen sich hierbei die wahren quartären Papaveriniumbasen (Formel I) resp. deren Anhydride, aus zwei Molekülen durch Wasseraustritt entstanden, isoliren. Claus und Kassner

[1]) Claus und Huetlin, diese Berichte 18, 1579 [1885]; Stransky, Monatsh. für Chem. 9, 751 [1888]; Huetlin, Diss. Freiburg 1886; G. Goldschmiedt, Monatsh. für Chem. 10, 673 [1889], 6, 692 [1885]; Kassner, Diss. Freiburg 1895; Weiske, Diss. Freiburg 1898; Claus und Edinger, Journ. für prakt. Chem. 38, 491 [1895]; Claus und Kassner, Journ. für prakt. Chem. 56, 321; H. Decker, diese Berichte 35, 2591 [1902].

gaben an, Basen erhalten zu haben, die um ein Molekül Wasser ärmer sind, und denen sie die Formel II und den Namen Alkyliden-Papaverine ertheilten.

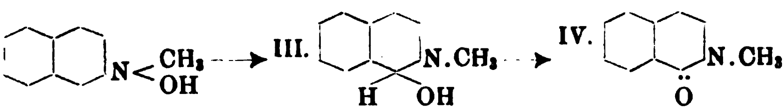
I. 

II. 

N-Benzylpapaveriniumhydroxyd. Benzylidenpapaverin von Claus.

Die beiden Formeln stehen mit den beim Studium der cyclischen Ammoniumbasen gewonnenen Resultaten nicht im Einklang. Schon 1894[1]) stimmten alle auf diesem Gebiete thätigen Forscher in dem Punkte mit Claus überein, dass zuerst wahre, quartäre Ammoniumhydroxyde entstehen, dass aber die ätherlöslichen, isolirbaren Basen deren Umwandelungsproducte sind. Jetzt ist die damals für Letztere von dem Einen von uns aufgestellte Formel der isomeren Oxydihydrobasen (z. B. Formel III) allgemein angenommen.

Was speciell das Isochinolin, nach der grundlegenden Arbeit von Goldschmiedt, die Muttersubstanz des Papaverins, anbetrifft, so liegen bereits die Untersuchungen[2]) der Base aus dessen Jodmethylat vor. Durch Ueberführung derselben in das Methylisochinolon (IV) ist für sie ebenfalls die Formel (III) eines 1-Oxydihydro-2-methylisochinolins (Carbinolbase) bewiesen, da das synthetisch gewonnene



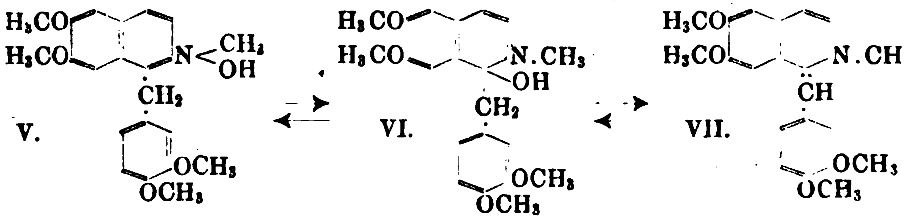
2-Methyl-1-Isochinolon (IV) von Bamberger und Frew[3]) sich mit unserem als identisch erwiesen hat.

[1]) Roser, Ann. d. Chem. 182, 369 [1894]: »Die Annahme, dass die primär aus den Alkylhalogenderivaten der Chinolinreihe u. s. f. durch Alkali frei gemachte Basen wirkliche Ammoniumbasen seien, d. h. Verbindungen mit sogen. fünfwerthigem Stickstoff, der ein Hydroxyl trägt, dass es also Ammoniumbasen giebt, die — im Gegensatz zu den einfachen mit nur aliphatischen Radicalen — schon durch Alkali aus ihren Salzen verdrängt werden, geschieht jetzt wohl ohne Widerspruch. Das Eigenthümliche der Ammoniumbasen der Chinolin-Pyridin-Reihe u. s. w. liegt in ihrer Veränderlichkeit . . .«

[2]) H. Decker, Journ. für prakt. Chem. 47, 38 [1893].

[3]) Diese Berichte 27, 206 [1894].

Es war demnach zu erwarten, dass beim Papaverin ebenfalls die zuerst entstehenden Ammoniumbasen (V) sich in die Oxyhydrobasen (VI) umwandeln würden. Diese wären nun nicht secundäre Carbinole, wie die Base aus Isochinolinjodmethylat (III), sondern tertiäre (VI) und könnten als solche keine weitere Oxydation zu einem Isochinolonderivat erleiden. Sie sollten leicht zu isolirende und verhältnissmässig beständige Körper sein, analog dem von dem Einen von uns aus Phenylacridinjodmethylat früher[1]) erhaltenen Oxydihydro-*N*-methylphenylacridin:



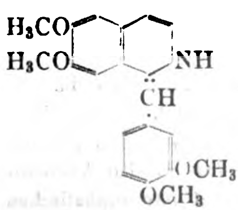
V. Ammoniumhydroxyd — VI. Carbinolbase — VII. *N*-Methylisopapaverin

Es schien, als hätte Stransky eben diese Carbinole unter den Händen gehabt.

Es war also einigermaassen unerwartet, als die Untersuchung die Ansicht von Claus und Mitarbeitern durchaus bestätigte und es gelang, nicht nur aus dem Papaverinbenzylchlorid, sondern auch aus dem Jodmethylat, in der Kälte gut krystallisirte, ätherlösliche Basen zu erhalten, die Benzyl- resp. Methyl-Papaveriniumsalze zurückbilden und ein Molekül Wasser weniger enthalten als die entsprechenden Carbinolbasen. Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte auch die einfache Formel dieser Basen.

Ist nun beim Papaverin die Existenz der Claus'schen »Alkylidenbasen« festgestellt, so liegt es nahe, ihnen eine andere Structur, die durch die isomere Formel VII ausgedrückt wird, zu geben.

Wir nehmen an, dass sich zuerst normal Carbinol bildet (V ➝ VI) und dann die Hydroxylgruppe sich mit dem Wasserstoffatom der benachbarten Methylengruppe abspaltet (VI ➝ VII). Die so entstehenden tertiären, ungesättigten Basen kann man sich von einer hypothetischen, dem Papaverin isomeren, ungesättigten und secundären Base, von der nebenstehenden Formel, die wir zur Vereinfachung der Nomenclatur »Isopapa-

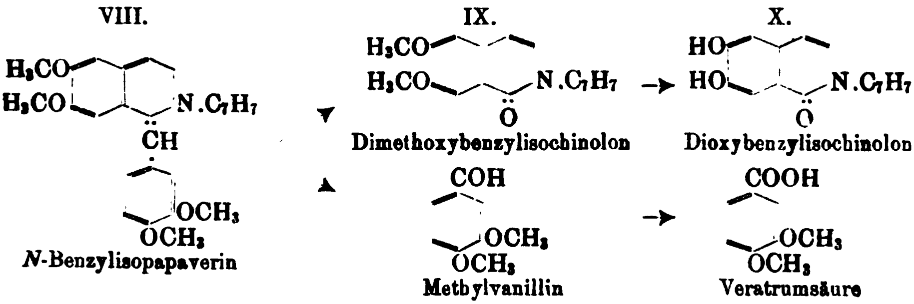


Isopapaverin

[1]) Diese Berichte 35, 3058 [1902]. Vergleiche auch bezüglich der Aethylidenbase Ann. d. Chem. 282, 363 und Journ. für prakt. Chem. 47, 228.

verin« nennen wollen, abgeleitet denken. Wir werden diese Basen daher auch als *N*-**Alkylisopapaverine** (z. B. VII und VIII) bezeichnen.

Einen directen Beweis der neuen Formel liefert die Oxydation der Basen, welche sie nach folgendem Schema spaltet:



Das in theoretischer Ausbeute entstehende Isochinolonderivat (IX) lässt sich in den Dioxykörper (X) überführen.

Die Rückbildung der normalen, quartären Papaveriniumsalze aus den Alkylisopapaverinen und Säuren ist in der Weise aufzufassen, dass primär sich das Salz der tertiären Base mit der Gruppe XI bildet, um sich sofort in den isomeren, quartären Atomcomplex XII umzulagern:

C:C.N.R ⟶ XI. C:C.N.R (H, Cl) ⟶ XII. C.C:N.R. (H, Cl)

Man kann sich auch so ausdrücken: Die doppelte Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen und die additiven Valenzen des nur 3-fach gebundenen Stickstoffs bilden ein conjugirtes System von Restvalenzen.

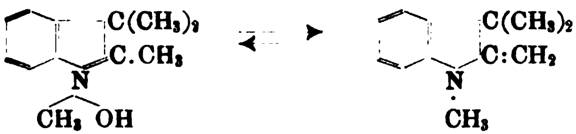
Ein ganz besonderes Interesse beansprucht, vom Standpunkt dieser Formel, die Beobachtung von Claus und Mitarbeitern, die wir durchaus bestätigen können, dass die Alkylisopapaverinbasen sich in Wasser zu den stark alkalischen, farblosen Alkylpapaverinhydroxyden lösen (VII ⟶ V). Beim Einengen der Lösung scheiden sich wiederum die Isopapaverinbasen aus (V ⟶ VII). Der Mechanismus dieser Reaction, die also umkehrbar ist, kann entweder in derselben Weise, wie die soeben besprochene Salzbildung (XI ⟶ XII) aufgefasst werden, oder aber als Anlagerung von Wasser an die doppelte Bindung unter Entstehung der Carbinolbasen (VIII ⟶ VI) und Uebergang der Letzteren in die Ammoniumbase[1]) (VI ⟶ V).

[1]) Vergl. diese Berichte 33, 2273 [1900].

Jedenfalls liegt hier eine neue Bildungsweise von quartären Ammoniumhydroxyden aus einer ungesättigten, tertiären Base durch Anlagerung von Wasser vor, die um so bemerkenswerther ist, als bis jetzt die einzige bekannte Bildungsweise diejenige aus ihren Salzen ist, welche A. W. Hofmann zur Entdeckung dieser Körperklasse geführt hat.

Mit der neuen Formel steht auch die gelbe Farbe der Basen in Uebereinstimmung, denn das Isopapaverin ist als chinoïde Form des Papaverins aufzufassen.

Ganz ähnliche Verhältnisse hat K. Brunner[1]) bei seinen Indoliniumbasen beobachtet. Das quartäre Ammoniumhydroxyd geht ebenfalls in eine tertiäre, ungesättigte Base unter Wasserabspaltung über, und diese bildet mit Säuren wieder die quartären Salze zurück.



1.2.3.3-Tetramethylindoliumhydroxyd. 1.3.3-Trimethyl-2-Methylenhydroindol (E. Fischer'sche Base).

Die alkalische Reaction der Fischer'schen Base lässt sich am besten, ebenso wie in unserem Falle, durch die Annahme erklären, die durch die Formeln ausgedrückte Reaction ist umkehrbar, und in der wässrigen Lösung besteht ein Gleichgewicht zwischen der Ammoniumbase und der Methylenbase, wahrscheinlich unter Vermittelung von Zwischengliedern.

Dass die Vorgänge in der Isochinolin- und in der Indolin-Reihe eine so weitgehende Analogie zeigen, lässt den Schluss gerechtfertigt erscheinen, es handle sich hier um eine allgemeine Reaction der in α-Stellung durch Alkyle oder Benzyl substituirten Cyclamoniumbasen. Zur Prüfung dieser Frage, die mit der Entstehung der Cyanine in naher Beziehung steht, ist die Untersuchung α-substituirter Pyridine und Chinoline, sowie *ms*-substituirter Acridine in Angriff genommen.

Experimenteller Theil.

Das verwendete Papaverin wurde von Knoll & Cie. in Ludwigshafen bezogen. Es erweicht bei 145° und schmilzt bei 147°. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit hellweinrother Farbe, die beim Erwärmen an Intensität zunimmt.

---

[1]) Monatshefte für Chem. 21, 156 ff. [1899].

Jodmethyl wird schon bei Zimmertemperatur im Verlauf von einigen Tagen in nicht unerheblichen Mengen addirt; Erwärmen der Componenten auf 100° während ca. 6 Stunden führt die Reaction zu Ende (frühere Angabe 18—20° Stunden), in Uebereinstimmung mit dem Satze, dass Jodmethyl schneller addirt als Bromäthyl. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man leicht 80 pCt. der Theorie an Jodmethylat.

N-Methyl-isopapaverin (Formel VII).

Wird eine verdünnte Lösung (0.6-proc.) des Jodmethylats mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, so lässt sich bereits, ehe eine für das Auge erkennbare Gelbfärbung eingetreten ist, durch Benzol[1]) der alkalischen Flüssigkeit eine gelbe Base entziehen.

Setzt man noch mehr Alkali hinzu, so färbt sich auch die wässrige Flüssigkeit gelb, lässt sich aber wieder durch Ausschütteln mit Benzol entfärben. Bei der Concentration der Natronlauge von 10 pCt. entsteht eine schwache Trübung: bei 15—18 pCt. fällt die Base als dicker, gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Verdünnen mit Wasser wiederum in Lösung gebracht werden kann. Durch noch mehr Wascer tritt Entfärbung ein.

3 g Jodmethylat werden in 500 ccm Wasser gelöst und mit 30-procentiger Natronlauge versetzt, bis keine weitere Fällung mehr entsteht. Der Niederschlag, der noch unverändertes Jodmethylat enthält, wird abgesogen, nochmals in Wasser gelöst und nochmals in gleicher Weise gefällt[2]), dann auf einer porösen Thonplatte in den Exsiccator über Aetzkali gebracht. Nach ca. einer halben Stunde ist er zu einer gelben Masse erhärtet, die sich in heissem, absolutem Alkohol mit gleicher Farbe löst. Nach einiger Zeit scheiden sich daraus hübsche, gelbe Krystalle ab, die in absolutem Alkohol ziemlich schwer löslich sind, aber sich doch theilweise daraus umkrystallisiren lassen, während 96-procentiger Alkohol und die gewöhnlichen kohlenstoffhaltigen Solventien den Körper leicht lösen, aber nur in Form eines zähen, gelben Oeles abscheiden. Die Krystalle ziehen an der Luft Wasser und Kohlensäure an und zerfliessen.

---

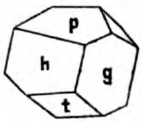
[1]) Aether wurde vermieden, siehe diese Berichte 36, 1211 [1903].

[2]) Wir lassen es vorläufig dahingestellt, ob dieser Niederschlag nicht neben der Isopapaverinbase die Carbinolbase enthält. Diese Frage, die mit dem merkwürdigen Zurückgehen der alkalischen Reaction in wässrig-alkoholischer Lösung der Basen (Claus und Kassner) und der bei Papaverinjodpropylat beobachteten Bildung von Alkoholaten in Beziehung steht, wird weiter verfolgt.

Wir erhielten auch schöne Krystalle der Base, als wir eine wässrig-alkoholische Lösung derselben mit Alkali bis zur Trübung versetzten und mehrere Stunden stehen liessen.

Hr. Jerschoff hatte die Güte, die auf erstere Weise erhaltenen Krystalle zu untersuchen:

Gelbe, durchsichtige, sehr hygroskopische Krystalle mit schwachem Reflexionsvermögen.



Beobachtete Flächen:	Basis	p (001)
	Orthopinakoïd	h (100)
Monoklin:	Hintere Pyramide	t $(11\bar{1})$
	Klinopinakoïd	g (010)

$$\measuredangle\ \beta = \measuredangle\ ZX = 96^0\ 15'$$
$$a : b : c = 0.8841 : 1 : 0.8188.$$

Die Base schmilzt bei 129—131°. Erwärmt man langsam unter Luftzutritt, so tritt vorher Braunfärbung ein, und der Schmelzpunkt fällt bedeutend niedriger aus.

Zur Analyse wurde die Base im Wasserstoffstrom bei ca. 90° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

0.1493 g Sbst.: 0.3896 g CO_2, 0.0886 g H_2O. — 0.2218 g Sbst.: 0.5799 g CO_2, 0.1254 g H_2O.

$C_{21}H_{25}NO_5$ (Carbinol).	Ber. C 67.7,	H 6.8.
$C_{23}H_{29}NO_5$ (Alkoholat).	» » 69.1,	» 7.3.
$C_{21}H_{23}NO_4$ (*N*-Methylisopapaverin).	» » 71.3,	» 6.5.
	Gef. » 71.15, 71.32,	» 6.64, 6.32.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult:

Benzol	Substanz	Gefrierp.-Ern.	K	Mol.Gew. gef.	Mol.-Gew. Ber.
7.246	0.176	0.326°	49	366	für $C_{21}H_{23}NO_4$
6.413	0.101	0.225°	49	351	353

In Wasser löst sich die Substanz zu einer farblosen, deutlich kaustischen Flüssigkeit auf, die Lakmus bläut und Kupferhydroxyd aus Kupfersulfat fällt und Ammoniak aus dessen Salzen austreibt. Es ist also Rückbildung des quaternären Papaverinhydroxyds erfolgt (VII→V).

Natronlauge fällt aus der Lösung wieder die gelbe Base, auch beim Eindunsten der wässrigen Lösung tritt bei einer gewissen Concentration Gelbfärbung ein, und es hinterbleibt die Isobase als gelbes, zähes Oel.

Mit Säure entsteht wieder quantitativ das quartäre Salz des Methylpapaverins.

0.100 g, in Wasser gelöst, wurde mit $n/_{10}$-HCl bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction titrirt.

Verbraucht 2.64 ccm $n/_{10}$-HCl.

$C_{21}H_{23}NO_4$.HCl. Ber. HCl 9.38. Gef. HCl 9.64.

Das **Pikrat** des *N*-**Methylisopapaverins**, in Alkohol gefällt, erwies sich als mit dem aus dem Jodmethylat erhaltenen *N*-Methylpapaveriniumpikrat identisch. Es krystallisirt aus Alkohol in kurzen Wärzchen, die bei 129—130° schmelzen.

0.1780 g Sbst.: 16.1 ccm N (23°, 733 mm).

$C_{27}H_{26}O_4N_{11}$. Ber. N 9.63. Gef. N 9.86.

N-Aethyl-isopapaverin.

Das Papaverinbromäthylat verhält sich Alkalien gegenüber ähnlich dem Jodmethylat.

Der Niederschlag wird in Alkohol leicht aufgenommen; das sich ausscheidende Aethylisopapaverin besitzt aber eine geringere Krystallisationsfähigkeit und ist noch unbeständiger und luftempfindlicher als das Methylderivat. Wir haben es infolgedessen nicht analysenrein erhalten können. Unter dem Mikroskop sieht man deutliche, gut ausgebildete Prismen, die von einer farblosen Flüssigkeitsschicht umhüllt sind.

Der Schmelzpunkt liegt um 101°.

Die Base wurde in das **Pikrat** verwandelt, und dasselbe wurde als mit dem direct aus Papaverinbromäthylat bereiteten identisch befunden. Es krystallisirt aus Alkohol in Form dicker Nädelchen vom Schmp. 154—155°.

0.1956 g Sbst.: 16.1 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{28}H_{28}N_4O_{11}$. Ber. N 3.89. Gef. N 8.96.

Selbst mit wenig Wasser bildet das Aethylisopapaverin eine farblose Lösung des kaustischen Aethylpapaveriniumhydroxyds, aus dem Alkali oder Concentration wiederum die benzollösliche Base ausscheidet. Aus der benzolischen Lösung lässt sich mit Wasser die Ammoniumbase ausschütteln; die Erscheinungen sind von **Claus** und Mitarbeitern eingehend beschrieben worden, und können wir alles Diesbezügliche bestätigen. Wir haben eine Anzahl quantitativer titrimetrischer Versuche über die Vertheilung der Basen zwischen Benzol und Wasser bei verschiedenen Concentrationen angestellt. Ueber dieselben soll im Zusammenhang mit den Erscheinungen, die der Eine von uns beim Nitroisochinolin[1]) beobachtet hat, die ebenfalls auf der Rückbildung der Ammoniumbasen in wässriger Lösung beruhen, berichtet werden.

Hier sei nur bemerkt, dass in verdünnten wässrigen Lösungen das Verhältniss der Concentrationen sehr zu Gunsten des Wassers wächst. Es ist dies auch leicht verständlich, da das Wasser (durch

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 41 [1893]

Ionen- oder Hydrat-Bildung) einen Theil der im Wasser befindlichen Basen bindet, und es nur der Rest ist, der sich mit der in Benzol befindlichen Isobase (mit Bezug auf Concentration) im Gleichgewichtszustande befinden kann. Dementsprechend üben fixe Alkalien, die sowohl Ionen- als Hydrat-Bildung in der wässrigen Lösung zurückdrängen, eine Verschiebung zu Gunsten des Benzols aus. Ausserdem ist ja der Uebergang aus dem Benzol in das Wasser mit einer Wasseraufnahme der Substanz verbunden, sodass hier die Massenwirkung des Wassers in Betracht käme.

Für eine eingehende theoretische und experimentelle Behandlung dieser Gleichgewichtsverhältnisse ist der Fall der Alkylisopapaverine nicht einfach genug, da die An- oder Ab-Wesenheit des hypothetischen Zwischengliedes (des Carbinols) bei diesen Reactionen noch nicht nachgewiesen ist. Es wäre richtiger, zuerst die umkehrbare Reaction zwischen einer Cyclammoniumbase und einem tertiären Carbinol zu untersuchen.

N-Benzyl-isopapaverin (Formel VIII).

Diese Base ist bei weitem leichter darzustellen als die vorher beschriebenen Isopapaverinderivate, und Claus und dessen Mitarbeiter hatten sie bereits isolirt. Schon $2^1/_2$-procentige Natronlauge fällt die Base krystallinisch aus den Lösungen des Papaverinchlorbenzylats. Sie lässt sich ohne grosse Verluste aus heissem Alkohol krystallisiren, aus dem sie sich beim Erkalten als goldgelbe Schüppchen abscheidet, die bei 139—140° schmelzen. Mit Wasser bildet sie, im Gegensatz zu den beiden vorher beschriebenen Basen nur sehr langsam das Ammoniumhydroxyd zurück, das nur in sehr verdünnten Lösungen beständig ist. Mit wachsendem Molekül des *N*-Substituenten scheint das Gleichgewicht zwischen den Isopapaverinen und den Papaveriniumbasen sich also zu Gunsten der Iso-Form zu verschieben[1]).

Die Analysen gaben uns die Formel von Claus bestätigende Zahlen:

0.0952 g Sbst.: 0.2618 g CO_2, 0.0539 g H_2O. — 0.2068 g Sbst.: 0.5728 g CO_2, 0.1160 g H_2O.

$C_{27}H_{27}NO_4$.	Ber.	C 75.50,	H 6.34.
	Gef.	» 75.00, 75.53,	» 6.33, 6.29.

[1]) Brunner (l. c.) hat beobachtet, dass die E. Fischer'sche Base (*N*-Methylderivat) noch Lakmus bläut (Phenolphtaleïn nicht mehr), während die entsprechende *N*-Phenylbase neutral reagirt. Ein ähnlicher Einfluss des *N*-Substituenten liegt auch hier vor: Das Methylisopapaverin röthet noch Phenolphtaleïn, das Benzylderivat nur noch Lakmus in wässriger Lösung.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Benzol	Substanz	Erniedrigung	K	M gef.	M ber.
7.03 g	0.1015 g	0.160°	49	441	429

Das aus der Base dargestellte Pikrat wurde mit dem direct aus der Chlorbenzylat-Lösung erhaltenen identisch befunden. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in gelben Nädelchen vom Schmp. 192°.

0.1124 g Sbst.: 9.0 ccm N (18.5°, 724 mm).

$C_{33}H_{30}N_4O_{11}$. Ber. N 8.51. Gef. N 8.79.

Spaltung des *N*-Benzylisopapaverins durch Oxydation.

Claus und Kassner haben die Entstehung eines Oxydationsproductes bei Einwirkung von Luft auf das *N*-Benzylisopapaverin beobachtet, ohne jedoch die Natur desselben erkannt[1]) zu haben.

Die Oxydation mit Luft beruht auf der von Engler Autoxydation genannten Erscheinung der Bildung von Superoxyden als Sauerstoffüberträger. Einmal eingeleitet, geht die Oxydation energisch vor sich; es können aber 24 Stunden vergehen, ohne dass die ersten Oxydationserscheinungen auftreten — es lässt sich dann die Reaction durch Einimpfen einer bereits in Gang befindlichen Parthie einleiten. Bei Zusatz von Säuren lässt sich leicht Superoxyd nachweisen.

Wir leiteten durch eine 1-procentige Lösung von Papaverinbenzylchlorid, der soviel Natronlauge zugesetzt war, dass eben eine schwache Trübung entstand, Luft, wobei sich nach einiger Zeit ein weisser, krystallinischer Niederschlag bildete und zugleich ein intensiver Geruch nach Methylvanillin entwickelte. Nach einigen Tagen ist die Reaction zu Ende. Das krystallinische Product wird abfiltrirt, mit saurem Wasser gewaschen, bei 120° getrocknet und gewogen.

Auf Dimethoxybenzylisochinolon (Formel IX) berechnet, ergiebt sich eine Ausbeute von über 90 pCt. Die Mutterlaugen werden etwas eingedampft, wobei sich immer noch der Geruch nach Methylvanillin bemerkbar macht, dann von den sich ausscheidenden Harzen befreit und mit Salzsäure versetzt. Es scheidet sich allmählich an Boden und Wänden des Gefässes ein körnig krystallinischer Niederschlag aus, der die Eigenschaften der Veratrumsäure zeigt, und der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 179—180° besitzt. Das Präparat wurde mit einer Veratrumsäure, die aus Protocatechusäure erhalten worden war, verglichen und als identisch befunden (Mischprobe).

[1]) Weiske hat über die Structur des Oxydationsproductes schon die richtige Vermuthung ausgesprochen und bereits die Entstehung der Veratrumsäure erwähnt, doch noch keine stimmenden Verbrennungen des Dimethoxybenzylisochinolons erhalten können.

Die Ausbeute an Veratrumsäure ist stets eine geringe. Es ist anzunehmen, dass diese Säure erst secundär aus dem Methyläther des Vanillins, der das eigentliche Spaltungsproduct ist, entsteht.

6.7-Dimethoxy-*N*-Benzyl-1-Isochinolon (Formel IX).

Das Oxydationsproduct wird durch Krystallisation aus Alkohol als seidenglänzende, sehr feine Nadeln mit dem Schmelzpunkt 167° erhalten. In Benzol ist es leicht, in kochendem Wasser etwas löslich. Es löst sich auch in concentrirten Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt.

0.2011 g Sbst.: 0.5370 g CO_2, 0.1051 g H_2O. — 0.1729 g Sbst.: 0.4605 g CO_2, 0.0890 g H_2O. — 0.2260 g Sbst.: 9.9 ccm N (16°, 730 mm).

$C_{18}H_{17}NO_3$. Ber. C 73.18, H 5.80, N 4.74.
Gef. » 72.83, 72.66, » 5.85, 5.79, » 4.90.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult.

Benzol	Sbst.	Gefrp.-Ern.	K	Mol.-Gew. gef.	Mol.-Gew. ber. für $C_{18}H_{17}NO_3$
4.428	0.0643	0.27°	49	263	293
6.649	0.0410	0.107°	49	288	293

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0.1770 g Sbst.: 0.2741 g AgJ.

$C_{16}H_{11}NO(OCH_3)_2$. Ber. (OCH_3) 21.07. Gef. (OCH_3) 20.58.

Die Pikrinsäureverbindung des Dimethoxybenzylisochinolons entsteht, wenn man krystallisirtes Chinolon mit in warmem Alkohol gelöster Pikrinsäure übergiesst. Es schieden sich langsam orangerothe Nadeln aus, während die weissen Chinolonnadeln allmählich verschwanden. Beim Umkrystallisiren zerfällt die Verbindung wieder in ihre Componenten, indem sie die alkoholische Lösung gelb färbt. Sie scheint darin nur dissociirt zu bestehen. Die Krystalle schmelzen bei 133°.

Annähernd wurde die Base im Pikrat auf die Weise bestimmt, dass man die Verbindung mit Ammoniak digerirte und das Ammoniumpikrat mit Wasser entfernte.

0.1945 g Sbst.: Gewichtsverlust 0.0863 g.

$C_{24}H_{20}N_4O_4$. Ber. $C_{18}H_{17}NO_3$ 57.1. Gef. $C_{18}H_{17}NO_3$ 55.7.

0.1560 g Sbst.: 14.5 ccm N (15.5°, 734 mm).

$C_{24}H_{20}N_4O_4$. Ber. N 10.49. Gef. N 10.48.

Das Verhalten und die Farbe dieses Pikrates lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass es nicht das pikrinsaure Salz der tertiären Base ist, sondern dass die Pikrinsäure sich an den Benzolkern des Benzylrestes anlagert (sogenannte Molekularverbindung).

6.7-Dioxy-2-Benzyl-1-Isochinolon (Formel X) wird als salzsaures Salz bei der Abspaltung der Methoxylgruppen aus (X) gewonnen. Die freie Base erhält man aus ihrer alkalischen Lösung durch Fällung mit Kohlensäure in Form weisser Krystalle, die in Alkohol sehr leicht, in Benzol sehr schwer, in Wasser ziemlich löslich sind. Durch Krystallisation aus Xylol erhält man es als silberglänzende Schuppen vom Schmp. 225°.

Mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit salzsaurer Eisenchlorid-Lösung geben sie keine Farbenreaction. Concentrirte Alkalien erzeugen in alkalischer Lösung die Fällung der Alkalisalze.

0.1195 g Sbst.: 0.3155 g CO_2, 0.0521 g H_2O.

$C_{16}H_{13}NO_3$. Ber. C 71.88, H 4.89.
Gef. » 71.99, » 4.88.

Mit Phosphorpentachlorid reagirt das Dimethoxybenzylisochinolon unter Abspaltung von Benzylchlorid und Bildung eines Chlorisochinolinderivates, das für synthetische Versuche Interesse besitzt.

Das Methyl- und Aethyl-Isopapaverin unterliegen der gleichen Autoxydation; es tritt der Geruch des Methyläthers des Vanillins auf, und in der angesäuerten Lösung lassen sich Superoxyd und Veratrumsäure nachweisen. Mit der Untersuchung der basischen Oxydationsproducte sind wir beschäftigt.

Was die Zersetzung der Papaverinhalogenalkylate in der Wärme durch längere Einwirkung von Alkalien (Bedingungen, unter denen Stransky arbeitete) anbetrifft, so überzeugten uns einige Versuche, dass die zuerst sich ausscheidenden Isopapaverinbasen bald durch eine Anzahl von weiteren Umwandelungsproducten verunreinigt sind, wie bereits Goldschmiedt nachgewiesen hat. Aus dem schliesslichen Reactionsproduct lassen sich die Basen theilweise wieder, mit einem grösseren oder geringeren Grade von Reinheit, isoliren.

Genf, Universitätslaboratorium.

80. Julius Schmidt und Fritz Leipprand: Polymerie und Desmotropie beim Trimethyläthylen-nitroso-bromid (2-Brom-3-nitroso-2-methylbutan).

(Eingegangen am 29. Januar 1904.)

Angesichts der Einwände, welche A. Hantzsch gegen die von J. Schmidt aufgestellten Formeln des Trimethyläthylen-Nitrosats, -Nitrosits und -Nitrosochlorids[1]) und damit gegen die Deutung der hier aufgefundenen Isomerieerscheinung erhoben hat, schien es uns zweckmässig, noch weiteres experimentelles Material über diesen Gegenstand beizubringen. Wir haben aus diesem Grunde die Additionsproducte von Nitrosylbromid an Trimethyläthylen und Tetramethyläthylen[2]) einem eingehenden Studium unterzogen.

Durch Einwirkung von rauchender, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf ein Gemisch von Trimethyläthylen (oder Amylen) und Amylnitrit lässt sich leicht eine weisse, bei 67° schmelzende Verbindung gewinnen, die dimolekulare Modification des Trimethyläthylennitrosobromids, welche wir in der Folge als »Bis-Trimethyläthylennitrosobromid« bezeichnen. Sie ist schon vor längerer Zeit von O. Wallach[3]) ganz flüchtig beschrieben worden.

Das Trimethyläthylennitrosobromid (I) zeigt die gleichen Erscheinungen von Polymerie und Desmotropie, wie sie J. Schmidt beim Trimethyläthylen-Nitrosit und -Nitrosochlorid beobachtet hat. Wir können uns deshalb hier die diesbezüglichen theoretischen Erörterungen sparen und auf die von J. Schmidt früher, insbesondere beim -Nitrosochlorid[4]), gegebenen Darlegungen verweisen.

Hervorgehoben sei, dass die Isomerisation entsprechend dem Schema:

$$\text{I. } \begin{matrix}(H_3C)_2\\ Br\end{matrix}\!>\!C.C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ H\\ N{:}O\end{matrix} \quad \longrightarrow \quad \text{II. } \begin{matrix}(H_3C)_2\\ Br\end{matrix}\!>\!C.C\!\lessdot\!\begin{matrix}CH_3\\ N.OH\end{matrix}$$

beim Nitrosobromid noch leichter vor sich geht als beim Nitrosit und Nitrosochlorid, nämlich schon in verhältnissmässig kurzer Zeit,

[1]) Man vergleiche die Abhandlungen von J. Schmidt, diese Berichte 35, 2323, 2336, 3721, 3737 [1902]; 36, 1765, 1769 [1903]; ferner von A. Hantzsch, diese Berichte 35, 2978, 4120 [1902].

In der Abhandlung von J. Schmidt, diese Berichte 35, 3727 [1902] ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben. Es muss in der Ueberschrift nicht 2-Chlor-3-nitroso-3-methylbutan heissen, sondern 2-Chlor-3-nitroso-2-methylbutan.

[2]) Siehe die nachfolgende Abhandlung.

[3]) Ann. d. Chem. 245, 247 [1888]. [4]) Diese Berichte 35, 3727 [1902].

wenn man es nur der Einwirkung von Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur unterwirft.

Für den Beweis, dass das Trimethyläthylen-Isonitrosobromid (II) ein Oxim ist, wurde neben den schon beim Isonitrosit und Isonitrosochlorid benutzten Reactionen (Spaltung in Keton und Hydroxylamin, Benzoylirung, Addition von Phenylcyanat) noch die Methylirung mittels Diazomethan und vor allem die vor kurzem von O. Piloty[1]) angegebene Reaction herangezogen. O. Piloty hat gezeigt, dass die Isonitroso- in die Nitroso-Gruppe übergeht bei der Behandlung von Oximen mit Oxydationsmitteln, und dass sich diese Reaction wegen der charakteristischen blauen Farbe der entstehenden Nitrosokohlenwasserstoffe zum Nachweis aliphatischer Ketone eignet. Thatsächlich liefert das Trimethyläthylen-Isonitrosobromid, der Einwirkung von Chlorgas bei Gegenwart von Salzsäure ausgesetzt, unter gleichzeitigem Austausch von Brom gegen Chlor, das Methyl-2-dichlor-2.3-nitroso-3-butan, tiefblaue Krystalle vom Schmp. 119—120°,

$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ Br \end{matrix}\!>C.C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ N.OH \end{matrix} \xrightarrow{Cl} \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ Cl \end{matrix}\!>C.C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ N:O \\ Cl \end{matrix}.$$

Die Reduction des Trimethyläthylennitrosobromids wurde mit den verschiedensten Reductionsmitteln unter mannigfachen Bedingungen durchgeführt. Stets resultirte, wie beim Nitrosit und Nitrosochlorid, neben Spuren organischer Base als vorwiegendes basisches Product nur Ammoniak. Also auch im Nitrosobromid ist die Haftenergie der Nitrosogruppe eine ausserordentlich geringe. Dass dieses Verhalten nicht, wie es A. Hantzsch (loc. cit.) gethan hat, als ein Argument gegen die Nitrosoformel verwerthet werden kann, wurde bereits früher[2]) erörtert. Es sei aber noch einmal darauf aufmerksam gemacht, dass auch das Trimethyläthylen-Isonitrosobromid (II), in welchem sich ja die Anwesenheit der Gruppe $>C:NO.H$ mit aller Schärfe nachweisen liess, bei der Reduction als basisches Product nur Ammoniak liefert.

Berücksichtigt man ferner, dass, wie in der nächsten Abhandlung gezeigt wird, die oben erwähnte Isomerieerscheinung zum Verschwinden kommt, wenn man im Trimethyläthylennitrosobromid das mit der Nitrosogruppe am gleichen Kohlenstoff haftende Wasserstoffatom durch den Methylrest ersetzt, so ergiebt sich die Schlussfolgerung:

Auch die bei der Untersuchung von Trimethyläthylen- und Tetramethyläthylen-Nitrosobromid gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die Additionsproducte von Stick-

[1]) Diese Berichte 35, 3099 [1902].

[2]) J. Schmidt, diese Berichte 35, 3737 [1902]; 36, 1765 [1903].

stofftetroxyd, Stickstofftrioxyd, Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid an Trimethyläthylen entsprechend der Auffassungsweise von J. Schmidt wahre secundäre Nitrosoverbindungen sind von der allgemeinen Formel

$$\begin{matrix}(H_3C)_2\\R\end{matrix}\!\!>C.C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\H\\N:O\end{matrix}\ .$$

Darstellung, Eigenschaften und Depolymerisation des Bis-Trimethyläthylennitrosobromids.

In das mittels einer Kältemischung gekühlte Gemisch von 22 ccm = 14 g Amylen[1]) und 20 ccm Amylnitrit trägt man langsam und unter häufigem Umschütteln 20 ccm eiskalte, bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure ein. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald blaugrün und erstarrt ganz allmählich zu einem weissen Krystallbrei. Der Vorgang ist jedenfalls so zu deuten, dass zunächst die blaugrüne, monomolekulare Verbindung gebildet wird, die sich langsam polymerisirt. Die scharf abgesogenen Krystalle werden mit eiskaltem Alkohol, dann mit Wasser und schliesslich wieder mit Alkohol gewaschen, bis sie den Geruch nach Amylnitrit vollständig verloren haben, und auf Thon oder zwischen Filtrirpapier getrocknet. Ausbeute 7—9 g.

Man erhält so die Verbindung in glänzenden, schneeweissen Krystallen (rhombische Tafeln), die, rasch erhitzt, bei 67° zu einer blaugrünen Flüssigkeit schmelzen[2]) und sogleich analysenrein sind.

0.1780 g Sbst.: 0.2174 g CO_2, 0.0916 g H_2O. — 0.2423 g Sbst.: 16.57 ccm N (12°, 737 mm). — 0.3580 g Sbst.: 0.3739 g AgBr.

$C_5H_{10}ONBr$. Ber. C 33.33, H 5.56, N 7.79, Br 44.44.
Gef. » 33.31, » 5.76, » 7.86, » 44.45.

Die bei gewöhnlicher Temperatur in Ligroïn, Methyl- und Aethyl-Alkohol schwer lösliche Verbindung löst sich spielend in Aether, Aceton, Essigester, Chloroform, Eisessig, Aethylenbromid, Benzol und Nitrobenzol. Zum Umkrystallisiren der Substanz eignen sich am besten Aethylalkohol, sowie Ligroïn vom Sdp. 50—70°. Wegen ihrer leichten Umlagerung und Zersetzlichkeit muss man die Substanz möglichst rasch in den genannten heissen Lösungsmitteln zur Auflösung bringen und die heissen, blaugrünen Lösungen sehr rasch

[1]) Es ist zweckmässiger, Amylen an Stelle des theueren Trimethyläthylens zu verwenden, obgleich sich die Ausbeute bei Verwendung des Letzteren besser gestaltet.

[2]) Wallach giebt für die Verbindung den Schmp. 65—66° an (Ann. d. Chem. 245, 247 [1888]). Bei weiterem Erhitzen zersetzt sich die blaugrüne Schmelze von ca. 80° ab unter lebhafter Gasentwickelung.

wieder abkühlen. Die Verbindung scheidet sich dann in schneeweissen, rhombischen Tafeln ab.

Sämmtliche Lösungen des Bis-Trimethyläthylennitrosobromids sind zunächst farblos, nehmen aber bereits bei gewöhnlicher Temperatur allmählich eine deutlich blaugrüne Farbe an. Diese Farbe vertieft sich — ohne dass die Temperatur gesteigert wird — mehr und mehr, sodass die ursprünglich farblosen Lösungen nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur von selbst intensiv blaugrün geworden sind. Die blaugrünen Lösungen werden dann zufolge Isomerisation und Zersetzung wieder farblos.

Erwärmt man die frisch bereiteten, zunächst farblosen Lösungen des Bis-Trimethyläthylennitrosobromids, so tritt die Blaufärbung augenblicklich auf. Die durch Erwärmen gebläuten Lösungen büssen ihre Farbe beim sofortigen Abkühlen fast vollständig wieder ein. Bei längerem Erhitzen werden die blaugrünen Lösungen zufolge Isomerisation und Zersetzung hellgelb.

Das feste, weisse Bis-Trimethyläthylennitrosobromid erleidet also in Lösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur[1]) Depolymerisation, die mit steigender Temperatur schnell fortschreitet und beim Abkühlen der warmen Lösungen wieder theilweise aufgehoben wird.

Wir haben diese Erscheinung durch nachfolgende Messungen näher verfolgt:

I. 0.4056 g der Verbindung wurden in 40 g nahe bis zum Gefrierpunkt abgekühltem Aethylenbromid gelöst (Lösung vollständig farblos). Bei sofort folgender Beobachtung zeigte sich eine Depression von 0.31°. In analoger Weise ergaben 0.6625 g Substanz in 40 g Aethylenbromid eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.52°.

Aus diesen Beobachtungen berechnet sich das Molekulargewicht zu 386 bezw. 375, während die Theorie für die dimolekulare Verbindung 360 fordert.

II. 0.4280 g Substanz gaben, in 22.46 g kaltem Nitrobenzol gelöst (Lösung nicht blaugrün gefärbt), bei sofortiger Beobachtung eine Depression von 0.375°, ebenso 0.5822 g Substanz in 22.46 g Nitrobenzol eine Depression von 0.510°. Diese beiden Bestimmungen ergaben das Molekulargewicht 359.

IIIa. 0.4712 bezw. 0.7049 g Substanz ergaben, in 17.31 g Benzol gelöst (Lösung deutlich blaugrün), eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.420° bezw. 0.655°. Diesen Grössen entsprechen die Molekulargewichte 324 und 311.

IIIb. 0.3148 g Substanz ergaben, in 14.66 g kaltem, nahe auf den Gefrierpunkt abgekühltem Benzol gelöst (Lösung fast farblos), bei möglichst

---

[1]) Man vergleiche die von Bamberger und Seligman gelegentlich der Untersuchung des Nitrosobutans gemachten Beobachtungen. Diese Berichte 36, 689 [1903].

rascher Beobachtung eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.34°. Dem entspricht das Molekulargewicht 350.

Nach $2^1/_2$-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nahm die Lösung allmählich eine blaugrüne Farbe an, die Depression stieg auf 0.41° und änderte sich auch nach längerem Stehen der Lösung oder bei kurzem Erwärmen derselben im Wasserbade nicht. Der letzteren Gefrierpunktserniedrigung entspricht das Molekulargewicht 290.

Man erkennt sowohl aus dem Resultat der Molekulargewichtsbestimmungen, als auch aus der Farbe der Lösung, dass in der Benzollösung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, in welchem neben der bimolekularen Verbindung auch die monomolekulare in nennenswerther Menge vorhanden ist.

Molekulargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode, mit deren Hülfe sich die Depolymerisation am besten hätte verfolgen lassen, konnten leider wegen der leichten Zersetzlichkeit des Nitrosobromids keine Anwendung finden.

Das Bis-Trimethyläthylennitrosobromid giebt ebenso wie das Nitrosochlorid[1]) die Liebermann'sche Nitrosoreaction: Man erhält beim Erwärmen der weissen Krystalle mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine tiefrothe Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser gelbgrün und nach dem Uebersättigen mit Alkali intensiv grün wird.

Von kalter, concentrirter Schwefelsäure wird das Bis-Nitrosobromid mit grüngelber Farbe gelöst.

Beim Schütteln mit kalter Normalkalilauge wird es zunächst nicht verändert; beim Erwärmen der Flüssigkeit schmilzt es zu einer grünblauen Masse und zersetzt sich dann unter stürmischer Gasentwickelung.

Aus Jodkaliumlösung scheidet die Verbindung Jod aus.

Trimethyläthylen-nitrosobromid.

Die Verbindung entsteht, wie aus Vorstehendem ersichtlich ist, als primäres Product bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf das Gemisch von Trimethyläthylen und Amylnitrit, kann aber hierbei nicht in reinem Zustande isolirt werden.

Die blaugrüne Flüssigkeit, die man als Filtrat vom Bis-Trimethyläthylennitrosobromid erhält, wird ausgeäthert, die Aetherlösung wiederholt mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet. Das zurückbleibende blaugrüne Oel enthält noch Amylnitrit, von dem es nicht befreit werden kann. Aus diesem Grunde wurden auch analytische Bestimmungen mit demselben nicht ausgeführt. Man kann aber trotzdem annehmen, dass es der Hauptsache nach aus Trimethyläthylennitrosobromid bestehe, weil es sich allmählich zu Bis-Trimethyläthylennitrosobromid polymerisirt.

---

[1]) J. Schmidt, diese Berichte 35, 3732 [1902].

Des weiteren kann die Verbindung erhalten werden durch kurzes Erwärmen der bimolekularen Verbindung für sich oder durch Behandeln derselben mit Lösungsmitteln, bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur, am besten mit Aether. Allerdings darf das Erwärmen nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst Isomerisation erfolgt und dann das Bromisopropylmethylketoxim resultirt.

In seinen Umsetzungen entspricht das Trimethyläthylennitrosobromid, wie zu erwarten war, dem Nitrosochlorid, nur zerfällt es noch leichter als dieses unter Abspaltung von Stickoxyd. So zum Beispiel liefert es beim Behandeln mit Natriummethylat nach vorausgegangener Isomerisation das bereits von J. Schmidt und Austin[1]) beschriebene Methoxyisopropylmethylketoxim und zwar in guter Ausbeute. Man geht deshalb bei der Gewinnung dieser Verbindung besser vom Nitrosobromid als vom Nitrosochlorid oder Nitrosat aus.

Die Versuche zur Reduction des Trimethyläthylennitrosobromids seien nur kurz angedeutet. Die Reduction wurde sowohl in der Kälte als auch in der Wärme durchgeführt und mit folgenden Reagentien: Zinkstaub und Essigsäure, Natriumamalgam und Alkohol, Natriumamalgam und alkoholische Salzsäure, Schwefelwasserstoff. In allen Fällen war das vorwiegende, basische Product Ammoniak, und es resultirten nur Spuren von Aminbase.

Auch die Versuche, das Trimethyläthylennitrosobromid zur entsprechenden Nitroverbindung zu oxydiren, scheiterten an der geringen Haftenergie der Nitrosogruppe, die dabei stets abgespalten wurde.

Isomerisation des Trimethyläthylen-nitrosobromids zum Trimethyläthylen-isonitrosobromid (Brom-isopropyl-methyl-ketoxim).

Die Isomerisation erfolgt beim Schmelzen des Nitrosobromids oder beim Behandeln desselben mit Lösungsmitteln. Doch eignet sich hauptsächlich das letztere Verfahren als Darstellungsmethode für das Oxim.

1. *Isomerisation im Schmelzfluss.* Es müssen dabei *bestimmte Vorsichtsmaassregeln* auf's genaueste eingehalten werden, und es erforderte viele zeitraubende Versuche, bis die unbedingte Nothwendigkeit derselben erkannt war. Man geht vom Bis-Trimethyläthylennitrosobromid aus und verfährt folgendermaassen:

Je 2 g vollkommen reines, trocknes Bis-Trimethyläthylennitrosobromid werden in möglichst dünnwandigem, engem Reagirglas über

[1]) Diese Berichte 35, 3722, 3732 [1902].

freier Flamme rasch erhitzt, bis die Substanz eben beginnt, zur blauen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen. Unter energischem Durchrühren der blauen, halbfesten Masse mit einem dünnen, zugespitzten Glasstab wird das Reagirglas in ein genau 48° warmes Wasserbad gebracht. Die blaugrüne syrupartige Schmelze verliert allmählich ihre Farbe und nimmt gleichzeitig an Consistenz zu, sodass sie sich schliesslich nach 10 ca. Minuten in eine gelblich-weisse, feste Masse verwandelt hat. Die Umwandelung ist hierauf beendigt.

Für das Gelingen des Versuches, der einige Uebung erfordert, ist es unbedingt nothwendig, dass die Substanz rasch zum beginnenden Schmelzen (gleichbedeutend mit beginnender Umwandlung) gebracht und die Schmelze dann bis zum Wiedererstarren durch fortwährendes Durchrühren sorgfältig vor jeder Ueberhitzung geschützt wird. Bei Nichteinhaltung dieser Vorsichtsmaassregeln tritt explosionsartige Zersetzung der Bis-Nitrosoverbindung ein. Sie erleidet eine solche schon, wenn sie, ohne geringe Mengen flüssiger, geschmolzener Substanz zu enthalten, längere Zeit auf 50° erhitzt wird, also auf eine Temperatur, die 17° unterhalb ihres Schmelzpunktes liegt. Dass diese Zersetzung nicht eintritt, wenn man der Substanz durch vorhergehendes rasches Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt, also auf 67°, geringe Mengen der Schmelze beimischt, dürfte folgendermaassen zu erklären sein:

Für das Eintreten der Isomerisation ist der flüssige Aggregatzustand (Schmelzfluss oder Lösung) nothwendig. Die geringe Menge geschmolzener Substanz wird sogleich zum Theil in die Isonitrosoverbindung umgewandelt. Das so entstehende Gemisch von Nitroso- und Isonitroso-Verbindung schmilzt, wie ein besonderer Versuch zeigte, niedriger als jede der Componenten, und es wird auf diese Weise die Verflüssigung der noch nicht umgewandelten Substanz schon bei 48° ermöglicht. Gleichzeitig wirkt die noch nicht umgewandelte, flüssige und monomolekulare Nitrosoverbindung als Lösungsmittel auf die noch ungeschmolzene, bimolekulare Verbindung, vermittelt also so aus doppelten Gründen »fermentartig« die Isomerisation[1]) bei einer Temperatur, die unterhalb der Zersetzungstemperatur der Bis-Nitrosoverbindung liegt. Nach der Umwandlung kann die Substanz ohne Gefahr längere Zeit auf 48° erwärmt werden, weil die Isonitrosoverbindung bei weitem nicht so zersetzlich ist wie die Nitrosoverbindung.

Die bei der Umwandlung erhaltene, gelblich-weisse Masse krystallisirt man mehrere Male um durch Auflösen in möglichst wenig warmem Ligroïn (Sdp. 50—70°) und Abkühlen dieser Lösung in einer Eis-Kochsalz-Mischung. Die Krystalle werden mit in Kältemischung gekühltem Ligroïn (Sdp. 40°) sorgfältig gewaschen und rasch in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht.

[1]) Ueber ähnliche Erscheinungen bei der Enolisirung des γ-Diacetbernsteinsäureesters und deren Deutung vergleiche man L. Knorr, Ann. d. Chem. 306, 381 [1899].

2. *Isomerisation des Trimethyläthylennitrosobromids in Lösung.* Da sich das in allen Lösungsmitteln leicht lösliche Oxim am besten aus Aetherlösungen isoliren lässt, so nimmt man die Umwandlung zweckmässig in ätherischer Lösung vor, indem man folgendermaassen verfährt.

10 g reines Bis-Trimethyläthylennitrosobromid werden in 50 ccm vollständig wasserfreiem (über Natrium getrocknetem) Aether gelöst. Die Lösung wird so lange in mässig warmem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis sie die zunächst auftretende blaugrüne Farbe (Dissociation) wieder eingebüsst hat und hellgelb (Isomerisation) geworden ist. Es dauert dies etwa 30 Minuten. Die Hauptmenge des Aethers wird alsdann unter sorgfältiger Vermeidung von Ueberhitzung (fortwährendes Bewegen des Gefässes) im ca. 50° warmen Wasserbade und der Rest desselben im Vacuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Das Oxim hinterbleibt dabei in grossen, tafelförmigen Krystallen, die, wenn richtig gearbeitet wurde, sehr rein sind und bei 78° zur farblosen Flüssigkeit schmelzen. Falls der angewandte Aether nicht vollständig trocken war, haftet dem resultirenden Oxim ein stechend riechendes Oel an, von dem es jedoch befreit werden kann durch Umkrystallisiren aus Ligroïn in der vorstehend beschriebenen Weise. Es verursacht wenig Mühe, nach diesem Verfahren grössere Mengen des Oxims darzustellen.

Bromisopropyl-methyl-ketoxim (Trimethyläthylen-isonitrosobromid), $\frac{(H_3C)_2}{Br}>C.C<\frac{CH_3}{N.OH}$.

Die aus Ligroïn umkrystallisirte Verbindung bildet weisse, derbe Prismen. Sie schmelzen nach vorhergehendem Erweichen bei 78—79° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich dann gegen 140° unter Braunfärbung und Gasentwickelung zersetzt.

0.2412 g Sbst.: 0.2980 g CO_2, 0.1210 g H_2O. — 0.1665 g Sbst.: 11.2 ccm N (15°, 736 mm). — 0.3206 g Sbst.: 0.3310 g AgBr.

$C_5H_{10}ONBr$.	Ber. C 33.33,	H 5.56,	N 7.79,	Br 44.43,	Mol.-Gew.	180.0.
	» 33.69,	» 5.61,	» 7.70,	» 43.94,	»	197.7.

Das Oxim hat einen penetranten, heftig zu Thränen reizenden Geruch, zerfliesst rasch beim Liegen an der Luft und giebt im Gegensatz zum Nitrosobromid die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht. Es löst sich leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sämmtliche Lösungen sind auch in der Wärme farblos. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer, was auf die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zurückzuführen sein dürfte. Silbernitrat scheidet aus der wässrigen Lösung rasch Bromsilber ab.

Die kalt bereitete alkoholische Lösung des Oxims wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt, während die kalt bereitete Lösung des Nitrosobromids bei sofortigem Versetzen mit Eisenchlorid nur die hellgelbe Farbe verdünnter Eisenchloridlösungen annimmt.

Benzoylderivat des Bromisopropyl-methyl-ketoxims, $Br.C(CH_3)_2.C(CH_3):N.O.CO.C_6H_5$.

Die Benzoylirung gelingt am besten nach der Methode von Claisen. Man kann dabei entweder von dem fertigen reinen Oxim ausgehen oder aber vom Bis-Trimethyläthylennitrosobromid, welch' Letzteres durch den warmen Aether zunächst depolymerisirt und isomerisirt wird. 1.35 g reines Oxim werden in absolut-ätherischer Lösung mit 1.15 g Benzoylchlorid und 1.15 g wasserfreiem Kaliumcarbonat 10 Stunden lang (bis zum vollständigen Verschwinden des Benzoylchloridgeruchs) am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Eindunsten der vom Chlorkalium abfiltrirten Aetherlösung hinterbleibt das Benzoylderivat als Oel, das alsbald erstarrt.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in weissen Blättchen erhalten, die bei 70—71° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

0.2578 g Sbst.: 11.2 ccm N (7°, 748 mm).

$C_{12}H_{14}O_2NBr$. Ber. N 4.94. Gef. N 5.19.

Paranitrobenzoylderivat des Bromisopropyl-methyl-ketoxims, $Br.C(CH_3)_2.C(CH_3):N.O.CO.C_6H_4.NO_2$.

Es wird in analoger Weise bereitet wie das Benzoylderivat und bildet glänzend weisse Nadeln, die bei 105° schmelzen.

0.2018 g Sbst.: 15.55 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N_2Br$. Ber. N 8.51. Gef. N 8.51.

Methylester des Bromisopropyl-methyl-ketoxims, $Br.C(CH_3)_2.C(CH_3):N.O.CH_3$.

Die Methylirung, welche unter so gelinden Bedingungen durchzuführen ist, dass jede weitere Veränderung des Moleküls verhütet wird, gelingt am besten mit Hülfe von Diazomethan.

Die kalte, absolut-ätherische Lösung von 2 g vollständig reinem, mehrere Male aus Ligroïn umkrystallisirtem Oxim wird in die ätherische Lösung von Diazomethan (erhalten aus 10 ccm Nitrosomethylurethan) gegossen, worauf sofort lebhafte Stickstoffentwickelung eintritt. Nach 12-stündigem Stehen wird der Aether abdestillirt und die letzte Menge desselben im Vacuumexsiccator entfernt.

Man erhielt so den Methylester als schwach gelbes, angenehm riechendes Oel, das sich auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destilliren liess und deshalb ohne weiteres zur Analyse gebracht wurde.

0.1772 g Sbst.: 0.2460 g CO_2, 0.1100 g H_2O. — 0.3540 g Sbst.: 25 ccm N (24°, 742 mm).

$C_6H_{12}NOBr$. Ber. C 37.21, H 6.18, N 7.21.
Gef. » 37.86, » 6.94, » 7.72.

Additionsproduct von Phenylcyanat an Bromisopropyl-methyl-ketoxim, $Br.C(CH_3)_2.C(CH_3):N.O.CO.NH.C_6H_5$.

Aequimolekulare Mengen von Oxim und Phenylcyanat werden in absolut-ätherischer Lösung mit einander gemischt. Wenn der Geruch nach Phenylcyanat verschwunden ist, was mehrere Tage dauert, wird der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt eine rothbraune, zähflüssige Masse, die beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrt. Sie wird aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so das Carbanilidoderivat in weissen Prismen, welche unter vorhergehendem Erweichen bei 88—89° schmelzen.

0.1899 g Sbst.: 14.5 ccm N (9°, 747.5 mm).

$C_{12}H_{15}O_2N_2Br$. Ber. N 8.86. Gef. N 9.06.

Spaltung des Bromisopropyl-methyl-ketoxims mit rauchender Salzsäure.

Dieselbe erfolgt entsprechend dem Schema:

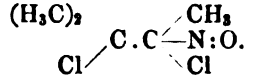
$$Br.C(CH_3)_2.C(:N.OH).CH_3 \rightarrow HO.C(CH_3)_2.CO.CH_3 + H_2N.OH, HCl.$$

5.54 g des Oxims wurden mit 50 ccm rauchender Salzsäure 15 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde mit Wasserdampf destillirt. Das Ketol wurde aus dem Destillat durch Aussalzen mit Kaliumcarbonat und Sammeln mit Aether isolirt.

Mit Semicarbazidchlorhydrat und etwas Natronlauge versetzt, lieferte es ein Semicarbazon, das im Schmelzpunkt (165°) und allen sonstigen Eigenschaften übereinstimmte mit dem von J. Schmidt und Austin beschriebenen Semicarbazon des Oxyisopropylmethylketons.

Der Destillationsrückstand wurde in einer tarirten Platinschale zur Trockne verdampft. Es resultirten 2.1192 g Hydroxylaminchlorhydrat, während die Theorie 2.0900 g desselben fordert.

Einwirkung von Chlorgas auf Bromisopropyl-methyl-ketoxim. Methyl-2-dichlor-2.3-nitroso-3-butan (Chlornitrosoäthyl-chlorisopropyl),



Je 2 g reines, umkrystallisirtes Bromisopropyl-methyl-ketoxim werden in 30 ccm 15-procentiger, eiskalter Salzsäure suspendirt. Unter Kühlung mit einer Kältemischung wird in die Suspension so lange

ein kräftiger Strom von Chlorgas eingeleitet, bis nach längerem, kräftigem Durchütteln ein deutlicher Geruch nach Chlor bemerkbar wird und keine weissen Oximkrystalle mehr wahrzunehmen sind. Es dauert das 30—40 Minuten. Dabei sammelt sich am Boden des Kolbens eine tiefblaue, ölige Masse an. Man nimmt dieselbe in Aether auf, befreit die ätherische Lösung durch wiederholtes Ausschütteln mit Soda und dann mit Wasser vollständig von Chlor und Salzsäure und trocknet sie scharf über frisch geglühtem Natriumsulfat. Der Aether wird bei mässiger Wasserbadtemperatur abdestillirt. Wegen der grossen Flüchtigkeit der Nitrosoverbindung ist die Operation mit unvermeidlichen Verlusten verknüpft und das ätherische Destillat tiefblau gefärbt. Es wird zweckmässig wieder zum Ausäthern bei einem erneuten Versuch benutzt.

Der Aetherrückstand, ein tiefblaues, ausserordentlich stechend riechendes Oel, muss im Vacuumexsiccator von den letzen Mengen Aether befreit werden, wodurch sich wiederum ein Theil des Reactionsproductes verflüchtigt. Schliesslich erstarrt dasselbe zu einem Brei von blauen Nadeln, die von blauem Oel durchsetzt sind.

Auf die Isolirung des Oeles wurde wegen der geringen Ausbeute und vor allem wegen der äusserst unangenehmen Eigenschaften desselben verzichtet[1]).

Die Krystalle wurden zur Befreiung von anhaftendem Oel zwischen kaltem Filtrirpapier ganz kurze Zeit gepresst. Man krystallisirt sie um durch Auflösen in wenig warmem Ligroïn vom Sdp. 40° und Abkühlen dieser Lösung in einer Kältemischung. Die Krystalle werden mit in Kältemischung gekühltem Ligroïn (vom Sdp. bis 40°) gewaschen, kurze Zeit in den Vacuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht und in gut schliessendem Gefäss aufbewahrt.

Die Ausbeute ist begreiflicher Weise gering, wechselt nach der Art des Arbeitens und beträgt etwa 0.3 g aus 2 g Oxim.

0.1830 g Sbst.: 0.2376 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.3032 g Sbst.: 21.17 ccm N (13.3°, 752 mm). — 0.1435 g Sbst.: 0.2389 g AgCl. — 0.2008 g Sbst. bewirkten in 34.54 g Aethylenbromid (Lösung tiefblau) 0.370° Dep.

$C_5H_9ONCl_2$.	Ber.	C 35.30,	H 5.30,	N 8.23,	Cl 41.16,	Mol.-Gew. 170.
	Gef.	» 35.40,	» 5.46,	» 6.87,	» 41.77,	» 185.

[1]) Es reizt ungemein heftig zu Thränen, bewirkt Entzündung der Schleimhäute, Kopfschmerz und Uebelkeit.

Wir halten es für sehr wahrscheinlich, dass die ölige Verbindung ein Stereoisomeres der festen Verbindung ist. Stereoisomere von Halogennitrosoverbindungen des *p*-Diketohexamethylens sind von Piloty und Steinbock (diese Berichte 35, 3102 [1902]) isolirt worden.

Es vollzieht sich also bei der eben beschriebenen Reaction neben der Oxydation der Imidogruppe im Trimethyläthylen-isonitrosobromid auch der Ersatz von Brom durch Chlor. Dies wird, ausser durch die analytischen Daten, vor allem dadurch bewiesen, dass wir zur gleichen Nitrosoverbindung gelangten, als statt des Isonitrosobromids das von J. Schmidt und Austin[1]) zuerst beschriebene Trimethyläthylen-Isonitrosochlorid der Behandlung mit Chlor unter den gleichen Bedingungen unterworfen wurde[2]).

$$Cl.C(CH_3)_2.C(CH_3){:}N.OH \overset{Cl}{\longrightarrow} Cl.C(CH_3)_2.C(CH_3)(N{:}O).Cl.$$

Die Eigenschaften des Methyl-3-dichlor-2.3-nitroso-3-butans lassen keinen Zweifel darüber, dass man es mit einer wahren Nitrosoverbindung zu thun hat.

Es bildet tiefblaue Nadeln, etwa von der Farbe des Kupfervitriols, die, rasch erhitzt, bei 119—120° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen und sehr flüchtig sind. Einige, auf einem Uhrglas ausgebreitete Kryställchen sind im Verlauf kurzer Zeit völlig verschwunden. Beim Erwärmen mit Wasser verschwindet der Nitrosokörper so rasch, dass man seinen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch kaum wahrnehmen kann.

Er löst sich spielend in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind alle tiefblau gefärbt. Die Verbindung scheint also nur im monomolekularen Zustand zu existiren. Sie zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Man erhält beim Erwärmen mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure eine dunkelblaue Flüssigkeit, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Uebersättigen mit Alkali rothviolet wird.

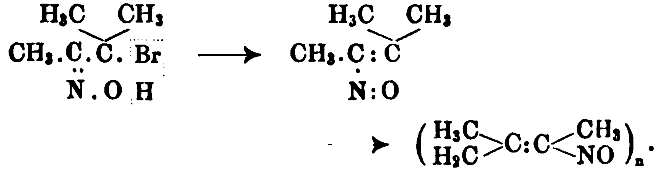
Einwirkung von Kalilauge auf Trimethyl-äthylen-isonitrosobromid, Bildung von Poly-Trimethylnitroso-äthylen, $[(CH_3)_2C{:}C(CH_3).NO]_n$.

Die Einwirkung von Normal-Kalilauge auf das Oxim dürfte in mehreren Richtungen verlaufen. Wir haben eine derselben näher verfolgt, weil sie uns von besonderem Interesse schien. Beim Uebergiessen mit Kalilauge geht nämlich das Oxim augenblicklich in ein blaues Oel über, welches sich ausserordentlich rasch, sodass seine

[1]) Diese Berichte 35, 3785 [1902].

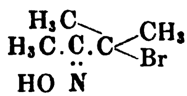
[2]) Näheres hierüber findet sich in der eben im Druck befindlichen Inaug.-Dissertation von F. Leipprand. Stuttgart 1904.

Isolirung unmöglich war, in eine weisse Masse umwandelt. Die Reaction dürfte im Sinne des folgenden Schemas zu deuten sein:



Das heisst: die Oximidogruppe reagirt mit dem benachbarten Brom unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und es entsteht so das Nitrosotrimethyläthylen, welches in dem erwähnten blauen Oel vorliegen dürfte. Dieses scheint sich noch viel leichter als die Nitrosoparaffine zu polymerisiren und geht deshalb rasch in ein weisses Polymerisationsproduct über.

Es ist sofort ersichtlich, dass bei der ersten Phase dieser Reaction, der Bromwasserstoffabspaltung, sterische Verhältnisse [1]) eine grosse Rolle spielen, und dass die Verbindung von der Configuration



Bromwasserstoff nicht im Sinne des vorhergehenden Schemas abspalten kann. Vielmehr kann das Brom mit der benachbarten Methylgruppe reagiren unter Abspaltung von Bromwasserstoff, und es entstehen dann Verbindungen von der Structurformel $H_2C:C(CH_3).C(CH_3):N.OH$, wie sie Wallach [2]) bereits aus dem Trimethyläthylenisonitrosat durch Abspaltung von Salpetersäure dargestellt hat. Wir haben deshalb diesen Verbindungen weiter keine Aufmerksamkeit geschenkt.

8.5 g des reinen Trimethyläthylenisonitrosobromids werden mit 100 g *n*.-Kalilauge übergossen. Das Oxim verwandelt sich augenblicklich in ein blaues Oel (Bildung der Nitrosoverbindung), das rasch in eine weisse, klebrige Masse übergeht. Dieselbe verändert sich auch bei längerem kräftigem Durchschütteln mit der Kalilauge nicht. Sie wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, zur Entfernung von etwa unverändert gebliebenem Oxim, und vor allem von den oben erwähnten, bereits von Wallach untersuchten Verbindungen mit heissem Alkohol digerirt und schliesslich aus heissem Essigester umgelöst.

[1]) Das Bromisopropylmethylketoxim kann ja nach der Theorie von Hantzsch und Werner in stereoisomeren Formen auftreten. Es wurde aber nach solchen nicht gefahndet.

[2]) Ann. d. Chem. 262, 324 [1891].

Man erhält so, allerdings nur in geringer Ausbeute, ein weisses Pulver, das unter Erweichen von 140° ab bei 145° zu einer fast farblosen Flüssigkeit schmilzt und bei der Analyse folgende Zahlen ergiebt:

0.1634 g Sbst.: 0.3602 g CO_2, 0.1358 g H_2O. — 0.1878 g Sbst.: 22.85 ccm N (10°, 721 mm).

$(C_5H_9ON)_n$. Ber. C 60.61, H 8.88, N 14.10.
Gef. » 60.10, » 9.29, » 13.60.

Das Molekulargewicht der Verbindung dürfte sehr gross sein, denn 0.24 g derselben erzeugten, in 18.82 g Benzol gelöst, nur eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.02°, die also, da sie innerhalb der Ablesungsfehler liegt, garnicht zur Berechnung des Molekulargewichtes verwendet werden kann.

Die Verbindung löst sich schwer in kaltem Aether, Alkohol, Aceton und Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol. Sie ist, wohl wegen des hohen Molekulargewichtes, nicht in krystallisirtem Zustand zu erhalten, und scheidet sich aus den heissen Lösungen, insbesondere aus der heissen Lösung in Essigester, beim Erkalten in weissen Flocken wieder ab. Sämmtliche Lösungen sind auch in der Hitze farblos. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt die Substanz nicht.

Ihrem gesammten Verhalten nach dürfte in der Substanz eine Polynitrosoverbindung vorliegen, in der die Nitrosogruppen wie in manchen Bisnitrosylverbindungen[1]) so fest mit einander verkettet sind, dass eine Spaltung in die monomolekulare Modification nicht mehr möglich ist.

Stuttgart, Technische Hochschule.

81. Julius Schmidt und Fritz Leipprand: Ueber Tetramethyläthylen-nitrosobromid (2-Brom-3-nitroso-2.3-dimethylbutan)[2]).

(Eingegangen am 27. Januar 1904.)

Das Tetramethyläthylen-Nitrosobromid und das von J. Thiele[3]) bereits beschriebene -Nitrosochlorid existiren nur in je einer einzigen Form, die im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des Trimethyläthylens nicht in ein Isomeres umgelagert werden kann.

---

[1]) Man vergleiche über dieselben O. Piloty, diese Berichte 35, 3090 [1902].

[2]) Man vergleiche die vorhergehende Abhandlung und die Ausführungen von J. Schmidt, diese Berichte 36, 1766 [1903].

[3]) Diese Berichte 27, 454 [1894].

Diese Thatsache ist, wie J. Schmidt schon früher hervorgehoben hat, von Bedeutung, weil sie gegen die Ansicht spricht, welche A. Hantzsch über die Constitution der genannten Verbindungen geäussert hat.

Man erhält das Nitrosobromid von der Formel $\begin{array}{l} H_3C \diagdown \qquad \diagup CH_3 \\ H_3C - C.C - CH_3 \\ Br \diagup \qquad \diagdown NO \end{array}$ am bequemsten, indem man Tetramethyläthylen[1]) (3 ccm) in Amylnitrit (3 ccm) löst und zur Lösung eiskalte, bei 0° gesättigte Bromwasserstoffsäure (3 ccm) ganz allmählich unter guter Kühlung mit einer Kältemischung zutropfen lässt. Die Flüssigkeit gesteht langsam zu einem blauen Krystallbrei, der nach dem Waschen mit Wasser und Abpressen zwischen Thonplatten rein ist. Ausbeute quantitativ.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt.

0.1697 g Sbst.: 0.2293 g CO_2, 0.0916 g H_2O. — 0.2020 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 748 mm). — 0.1920 g Sbst.: 0.1840 g AgBr. — 0.4828 g Sbst. gaben in 46.90 g Aethylenbromid (Lösung intensiv blau) 0.610° Dep.

$C_{12}H_{12}NOBr$. Ber. C 37.11, H 6.18, N 7.21, Br 41.20, Mol. Gew. 194.
Gef. » 36.86, » 5.94, » 6.84, » 40.78, » 199.

Tetramethyläthylennitrosobromid bildet ein Pulver von der Farbe des Kupfervitriols von campherartigem und zugleich stechendem Geruch. Es ist ausserordentlich flüchtig, sodass selbst grössere Mengen rasch von offenen Uhrgläsern verschwinden. In allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, ist es sehr leicht löslich. Es lässt sich deshalb aus den meisten Lösungsmitteln garnicht, aus niedrig siedendem Ligroïn nur mit grossen Verlusten umkrystallisiren. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich zum Theil unzersetzt, zum Theil zerfällt es in Bromwasserstoff, salpetrige Säure und Tetramethyläthylen. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt die Substanz nicht, wahrscheinlich verflüchtigt sie sich, bevor sie mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure zur Reaction gelangt. Aus Jodkalium scheidet sie schon in der Kälte Jod aus. Aus Silbernitrat in alkoholischer Lösung fällt rasch Bromsilber. Bei der Reduction liefert sie keine Aminbase, sondern als basisches Product nur Ammoniak. Es spaltet sich also aus ihr die Nitrosogruppe ebenso leicht ab wie aus dem Trimethyläthylen-Nitrosit, -Nitrosat, -Nitrosochlorid und -Nitrosobromid.

Die Methoden, durch welche es gelang, die eben genannten Verbindungen umzulagern, wurden mit aller Gründlichkeit und Sorgfalt auf das Tetramethyläthylennitrosobromid angewandt, aber es ergaben

[1]) Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs geschah nach der von J. Thiele loc. cit. gegebenen Vorschrift.

sich, wie erwähnt, nicht die geringsten Anzeichen dafür, dass diese Substanz in eine isomere Form übergeführt werden könne. Weder durch Erwärmen für sich, noch durch Erwärmen mit Lösungsmitteln, noch durch Behandeln mit Alkali oder Alkoholaten. So zum Beispiel konnte es bei $^1/_2$-stündigem Erwärmen mit Aether am Rückflusskühler und bei längerem, mehrtägigem Digeriren mit kaltem Aether unter Ausschluss des Sonnenlichtes unverändert zurückgewonnen werden.

Dahingegen wird es bei längerem Behandeln mit kaltem Aether bei Gegenwart des Sonnenlichtes verändert.

Umwandlung des Tetramethyläthylennitrosobromids in Tetramethyläthylendibromid durch Sonnenlicht,

$$(CH_3)_2CBr.C(NO)(CH_3)_2 \rightarrow (CH_3)_2CBr.CBr(CH_3)_2.$$

Chemische Wirkungen des Sonnenlichtes sind seit längerer Zeit bekannt und besonders in den letzten Jahren durch Ciamician und Silber[1]) eingehend studirt worden.

Das Tetramethyläthylennitrosobromid wird durch Einwirkung des Sonnenlichtes in Tetramethyläthylendibromid übergeführt, wie die beiden nachfolgenden Versuche zeigen. Die Reaction ist so zu deuten, dass die Verbindung zunächst in Tetramethyläthylen, Stickoxyd und Brom zerfällt, welch' Letzteres sich sogleich an Ersteres addirt.

I. 0.5 g Tetramethyläthylennitrosobromid wurden in gut verschlossenem Gefäss dem Sonnenlicht ausgesetzt. Die blaue Substanz wird zunächst grün und blasst dann so allmählich ab, dass sie nach ca. 24 Stunden rein weiss geworden ist. Das Gefäss enthält Stickoxyd, denn beim Oeffnen desselben entweichen in geringer Menge rothbraune Gase, die Jodkaliumstärkepapier bläuen.

Die entstandene weisse Verbindung ist nichts anderes als das bereits bekannte Tetramethyläthylendibromid. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln, die bei 140° unter Zersetzung schmelzen.

0.1680 g Sbst.: 0.2860 g AgBr.

$C_6H_{12}Br_2$. Ber. Br 65.57. Gef. Br 65.44.

II. 0.5 g Tetramethyläthylennitrosobromid wurden in absolutem Aether gelöst und die ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach ca. 5 Stunden war die ursprünglich blaue Lösung blaugrün und nach 12 Stunden farblos geworden. Beim Abdestilliren des Aethers hinterblieb Tetramethyläthylendibromid, welches mit dem nach I erhaltenen Präparat völlig identisch war.

---

[1]) Diese Berichte 34, 1530, 2040 [1901]; 35, 1992, 3593, 4128 [1902]. Centralbl. 1903, I, 613, 1397.

Einwirkung von Kalilauge auf Tetramethyläthylen-nitrosobromid.

Wässrige Kalilauge verändert das Nitrosobromid in der Kälte zunächst nicht. Erst bei sehr langer Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, regenerirt sie den Kohlenwasserstoff.

0.5 g Nitrosobromid wurden mit 10 ccm *n.*-Kalilauge übergossen. Nach 12 Stunden war die Substanz noch unverändert. Bei weiterem Digeriren unter häufigem Durchschütteln wird die Verbindung allmählich verändert, sodass nach ca. einer Woche fast die gesammte Menge in Tetramethyläthylen übergeführt ist, welches als Oel auf der Kalilauge schwimmt. Der Kohlenwasserstoff konnte leicht durch seinen Siedepunkt, sowie in Form des Nitrosobromids identificirt werden.

Ausserdem bildeten sich bei der Reaction auch ganz geringe Mengen von Tetramethyläthylendibromid.

Anhang: Ueber das Monobromtrimethyläthylendibromid

(2-Methyl-2.3.3-tribrombutan), $\frac{(H_3C)_2}{Br}>C.C<\frac{CH_3}{Br_2}$.

Diese Verbindung wurde erhalten:

I. Bei dem Versuch, Nitrosylbromid an Monobromtrimethyläthylen von der Formel $(CH_3)_2C:CBr.CH_3$ zu addiren.

II. Bei der Einwirkung von Brom auf das gleiche Monobromtrimethyläthylen, entsprechend dem Schema:

$$(CH_3)_2C:CBr.CH_3 \xrightarrow{2Br} (CH_3)_2CBr.CBr_2.CH_3.$$

Aus der letzteren Bildungsweise ergiebt sich die für die Verbindung angenommene Constitution. Ihre Entstehung nach I ist demnach so zu deuten, dass bei der Wechselwirkung von Monobromtrimethyläthylen mit dem Gemisch von Amylnitrit und Bromwasserstoff das primär gebildete Nitrosylbromid nicht addirt wird, vielmehr zum Theil in Stickoxyde und Brom zerfällt, welch' Letzteres sich dann glatt addirt.

5 ccm Monobromtrimethyläthylen[1]) werden mit 4.5 ccm Amylnitrit vermischt und der in einer Kältemischung gut gekühlten Flüssigkeit allmählich 4.5 ccm bei 0^0 gesättigte Bromwasserstoffsäure zugefügt. Es scheidet sich zunächst ein bräunliches Oel ab, und erst nach längerem Stehen erscheinen die Krystalle von Monobromtrimethyläthylendibromid. Sie werden abfiltrirt, mit Alkohol und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

0.2105 g Sbst.: 0.1525 g CO_2, 0.0580 g H_2O. — 0.2024 g Sbst.: 0.3710 g AgBr.

[1]) Ueber die Darstellung desselben vergl. man J. Schmidt und Austin, diese Berichte 36, 1768 [1903].

$C_5H_9Br_3$. Ber. C 19.42, H 2.91, Br 77.67.
Gef. » 19.76, » 3.08, » 78.01.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn das Monobromtrimethyläthylen unter guter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich mit (der zwei Atomen entsprechenden Menge) Brom vermischt wird.

Das 2-Methyl-2.3.3-tribrombutan krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die einen starken, campherartigen Geruch besitzen und leicht flüchtig sind. So zum Beispiel verflüchtigen sie sich vollständig beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen, ohne vorher zu schmelzen. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton, leicht in heissem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Eisessig und Alkohol.

Stuttgart, Technische Hochschule.

82. Edmund Knecht: Ueber ein labiles Nitrat der Cellulose.

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Vor einigen Jahren beschrieb ich eine Reihe von Versuchen über das Verhalten der Baumwollfaser gegen kalte, concentrirte Salpetersäure[1]). Das Ergebniss derselben führte mich zu dem Schluss, dass die gewöhnliche concentrirte Salpetersäure auf Baumwolle eine Wirkung ausübt, die der Behandlung dieses Körpers mit concentrirter Natronlauge (Mercerisation) ähnlich ist.

Die chemische Wirkung concentrirter Natronlauge auf Baumwolle erklärte Mercer bekanntlich dadurch, dass er in erster Linie die Bildung einer definitiven Verbindung zwischen Cellulose und Alkali von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2.Na_2O$ annahm, welche durch Wasser wieder in Natronlauge und ein Cellulose-Hydrat, $(C_6H_{10}O_5)_2.H_2O$, zerlegt wird. Da die Erscheinungen bei der Behandlung von Baumwolle mit Salpetersäure mit denjenigen, die bei der gewöhnlichen Mercerisation stattfinden, eine auffallende Aehnlichkeit zeigen, so lag der Gedanke nahe, dass sich bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Faser zuerst ein labiles Nitrat bildet, welches sich ähnlich wie Alkali-Cellulose mit Wasser zersetzt. Diese Vermuthung wurde durch den Versuch bestätigt. Wenn Cellulose mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.415 behandelt wird, so gelingt es, einen Körper zu isoliren, der ziemlich constant der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5.HNO_3$ entspricht und der durch Wasser in ein Cellulose-Hydrat und freie Salpetersäure zerlegt wird. Welche theoretische Deutung die Bildung

[1]) Journal of the Society of Dyers and Colourists 1896, 89.

der neuen Verbindung für die Constitution der Cellulose haben könnte, soll, da wir über diese Frage noch zu wenig orientirt sind, hier nur oberflächlich berührt werden. Jedenfalls ist es unwahrscheinlich, dass die Salpetersäure bei der Bildung der labilen Verbindung in die Hydroxylgruppen eingreift. Aber angesichts der interessanten Beobachtung von Kehrmannn[1]), dass Phenanthrenchinon ein labiles Nitrat zu bilden vermag, könnte man sich dementsprechend unter Annahme der von Cross und Bevan[2]) für die Cellulose vorgeschlagenen Ketonformel die Bildung des neuen Nitrats etwa folgendermaassen vorstellen: $CH_2(CH.OH)_4.CO + HNO_3 = CH_2(CH.OH)_4.C\textless^{O.NO_2}_{OH}$.

Experimentelles.

Das zu meinen Versuchen verwendete Material war ein tadellos gebleichtes und nicht fest gezwirntes Baumwollgarn. Dasselbe wurde behufs Entfernung von Spuren anhaftender wirksamer Chlorverbindungen erst eine Zeit lang in eine Lösung von Natriumthiosulfat eingelegt und darauf mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das auf diese Weise gereinigte und getrocknete Garn zieht sich beim Eintauchen in Salpetersäure vom spec. Gew. 1.415 bedeutend zusammen und nimmt in kurzer Zeit ein gallertartiges Aussehen an, wobei es sich nach den ersten zwei Minuten nicht mehr zu verändern scheint. Entfernt man aus der Säure und wäscht mit Wasser, so verschwindet das gallertartige Aussehen und zwar bedeutend schneller als dies bei der mit Natronlauge behandelten Baumwolle der Fall ist. Das gewaschene Garn hat wieder ein normales Aussehen, hat etwa 13 pCt. an Länge eingebüsst, besitzt eine grössere Zugkraft, hat im lufttrocknen Zustand einen erhöhten Wassergehalt und eine bedeutend stärkere Verwandtschaft für gewisse Farbstoffe, kurz, es zeigt dieselben Merkmale wie eine richtig mercerisirte Baumwolle, nur in etwas beschränkterem Sinne.

Versuche, die nach der Behandlung mit Salpetersäure in der Baumwolle verbleibende ungebundene Säure durch indifferente Lösungsmittel zu entfernen, wie dies Gladstone (Wasser und ähnliche Lösungsmittel waren wegen Zersetzung des Nitrats ausgeschlossen) bei der Alkalicellulose mittels Alkohol bezweckte, schlugen fehl. Dagegen gelang es mir, durch Trocknen des zwischen Filterpapier stark abgepressten Productes in vacuo über frisch gebranntem Kalk die überschüssige Säure zu entfernen. Nach 3—4-tägigem Verweilen im Exsiccator fühlt sich das Garn vollkommen trocken an. Das Product raucht in Folge von Zersetzung ziemlich stark an feuchter Luft. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sich die Verbindung spontan in

---

[1]) Diese Berichte 35, 343 [1902]. [2]) Researches on Cellulose, 81.

Salpetersäure und eine Cellulose, welche im lufttrocknen Zustande ungefähr 4 pCt. mehr Feuchtigkeit enthält als die ursprüngliche. Zugleich ist aber eine Schwächung der Faser zu constatiren. Im luftverdünnten Raum auf 100° erhitzt, entwickelt die Verbindung Ströme von salpetrigsauren Gasen, und es hinterbleibt ein weisser, leicht zerreiblicher Rückstand, der in kalter Natronlange vollkommen, in Ammoniak zum Theil unlöslich ist. Die alkalische Lösung giebt beim Erwärmen mit Fehling'scher Lösung einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydul. Ohne Zweifel liegt in diesem Zersetzungsproduct die von Cross und Bevan[1]) durch Kochen von Cellulose mit einem starken Ueberschuss von Salpetersäure erhaltene Oxycellulose vor.

Beim längeren Verweilen über gebranntem Kalk im luftverdünnten Raume verliert die Verbindung langsam Salpetersäure, aber lange nicht in dem Maasse, wie dies beim Nitrat des Phenanthrenchinons der Fall ist. In gut schliessenden Gefässen aufbewahrt, erscheint aber die Verbindung beständig.

Die durch Eintauchen von Baumwolle in Salpetersäure von verschiedenen Stärken, nachheriges Trocknen des abgequetschten Materials in vacuo über gebranntem Kalk und directe Titration der an Wasser abgegebenen Säure erhaltenen Resultate sind in nachstehender Tabelle angegeben:

Spec. Gew. der Säure	HNO_3 von der Cellulose aufgenommen	Contraction des Garnes
1.100	3.0 pCt.	1 pCt.
1.200	3.7 »	1 »
1.300	3.8 »	1 »
1.325	7.1 »	1 »
1.350	7.4 »	1 »
1.375	7.5 »	1 »
1.380	10.8 »	2½ »
1.400	27.3 »	10 »
1.415	35.8 »	13 »

Die Titrationen wurden mittels normaler Sodalösung mit Methylorange als Indicator ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen zeigen, dass die lose Bindung der Säure durch die Cellulose anscheinend in drei Phasen vor sich geht, von denen die dritte zwischen ziemlich engen Grenzen der Concentration eintritt und rapid zunimmt. Die Verbindung $C_6H_{10}O_5 . HNO_3$ verlangt nun 37.2 pCt. Salpetersäure, während aus meinen Resultaten für eine Säure vom spec. Gew. 1.415 sich nur 35.8 pCt. ergeben. Aber in Anbetracht der Thatsache, dass sich das Nitrat im Exsiccator trotz

[1]) Journ. Chem. Soc. 43, 22.

aller Maassregeln langsam zersetzt, liegt die Zahl der Theorie genügend nahe, um die Bildung der erwähnten Verbindung aus Cellulose und derjenigen Salpetersäure, die bei 120.5° siedet, als wenigstens höchst wahrscheinlich erscheinen zu lassen, und ferner scheint zur Darstellung dieser Verbindung die Säure vom spec. Gew. 1.415 nothwendig zu sein. Wenn noch stärkere Säure verwendet wird, erhält man allerdings etwas höhere Werthe, aber es bilden sich dabei immer wachsende Mengen von Nitrocellulose. So erhielt ich mit einer Säure vom spec. Gew. 1.450 eine Säuremenge von 40.6 pCt. gebunden, aber das Product war so stark nitrirt, dass es sich nach Entfernung der Säure stellenweise kaum mehr mit Erika anfärben liess. Durch 2 Minuten langes Eintauchen von Baumwolle in Säure vom spec. Gew. 1.415 und sofortiges Waschen erhält man schon ein Product, welches das Maximum des morphologischen Effectes zeigt, dabei aber im Nitrometer nur 0.5 pCt. Stickstoff abgiebt. Die in Salpetersäure von gleicher Stärke behandelte und nachher im Exsiccator getrocknete Cellulose enthielt nach dem Waschen und Trocknen 2.2 pCt. gebundenen Stickstoff.

Hrn. G. T. Yates, sowie Frl. E. Hibbert spreche ich hiermit für die Ausführung der meisten, im experimentellen Theile angegebenen Bestimmungen meinen Dank aus.

Municipal School of Technology, Manchester.

83. Otto Fischer: Ueber Benzimidazole und Oxydationsproducte von Orthodiaminen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. Februar 1904.)

Wie vor kurzem in einer Reihe von Abhandlungen[1]) mitgetheilt wurde, lassen sich die symmetrischen Dialkyl-*o*-phenylendiamine meist in guter Ausbeute aus den 2-fach *N*-alkylirten Benzimidazolen durch alkalische Spaltung gewinnen. In einigen Fällen geht diese Hydrolyse besser in wässriger, in anderen glatter in alkoholischer Lösung. So sei zur Darstellung des *N*-Phenyl-*N*-methyl-*o*-phenylendiamins (diese Berichte 34, 4205 [1901]), welche früher nur ungenügende Ausbeute lieferte, bemerkt, dass die Spaltung mit alkoholischem Kali

[1]) Diese Berichte 34, 936, 4202 [1901]; 35, 1258 [1902]; 36, 3967 [1903].

bedeutend rascher und glatter verläuft; das Diamin wurde nach dem Verjagen des Alkohols mit Aether extrahirt[1]).

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, was bei der Oxydation dieser 2-fach alkylirten Orthodiamine entsteht, da die Oxydation des Orthophenylendiamins und des Monomethylorthophenylendiamins[2]) genügend aufgeklärt ist.

Oxydation des symmetrischen Dimethyl-*o*-phenylendiamins.

Wie bereits früher erwähnt (l. c.), bildet sich bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf diese Substanz ein rother Farbstoff. Das Diamin wurde in der 3-fachen Menge Wasser unter Zusatz von Salzsäure gelöst und hierzu eine concentrirte Ferrichloridlösung im geringen Ueberschuss kalt zugesetzt. Man liess die rothe Lösung nun längere Zeit stehen und filtrirte die grünschillernden Blättchen ab. Dieselben wurden noch einige Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, um sie vollkommen eisenfrei zu erhalten. Die Krystalle bilden das salzsaure Salz einer leicht zersetzlichen, braungelben Base, die aus dem rothen Salz durch concentrirtes Alkali abgeschieden wird, bald nach Carbylamin riecht und nicht analysenrein erhalten wurde; ihrem Verhalten nach ist sie eine Azoniumbase. Die Zusammensetzung konnte daher nur aus der Analyse ihrer Salze erschlossen werden.

0.1617 g Sbst. (im Exsiccator getrocknet): 0.117 g AgCl. — 0.2088 g Sbst.: 0.1532 g AgCl. — 0.1824 g Sbst.: 24.5 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{16}H_{20}N_4Cl_2 + 2H_2O$.	Ber. Cl	18.8,	N 14.9.
	Gef. »	17.9, 18.2,	» 15.01.

Beim Versuch, das salzsaure Salz wasserfrei zu erhalten, zeigte sich, dass es bei 130° neben Wasser auch etwas Salzsäure verlor.

Salpetersaures Salz. Das Nitrat, durch Umsetzen des salzsauren Salzes in heisser, wässriger Lösung mit Silbernitrat resp. Salpeter gewonnen, ist etwas schwerer löslich als das salzsaure; es krystallisirt in prachtvollen, derben, grünmetallisch glänzenden Prismen aus Wasser oder verdünntem Alkohol.

Die bei 120° getrocknete Substanz ergab:

0.1480 g Sbst.: 0.2638 g CO_2, 0.0694 g H_2O. — 0.2137 g Sbst.: 41.9 ccm N (20°, 732 mm).

---

[1]) Bemerkt sei hier noch, dass das von O. Fischer und Rigaud (diese Berichte 35, 1265 [1902]) beschriebene *N,N'*-Diäthyl-*o*-toluylendiamin identisch ist mit dem von O. Hinsberg (Ann. d. Chem. 265, 191 [1891]) auf anderem Wege erhaltenen Product.

[2]) Diese Berichte 26, 380 [1893].

$C_{16}H_{20}N_6O_6$. Ber. C 48.9, H 5.1, N 21.41.
Gef. » 48.6, » 5.3, » 21.37.

Durch Umsetzen der heissen, wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid wurde ein schönes Quecksilberdoppelsalz erhalten, welches in Alkohol schwer löslich ist und daraus in grünmetallisch schimmernden Nadeln gewonnen wurde.

0.2360 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.0895 g HgS.

$C_{16}H_{19}N_4HgCl_3$. Ber. Hg 32.8. Gef. Hg 32.9.

Reducirt man das salzsaure Salz in wässeriger Lösung mit Zinkstaub, so erhält man eine schön grüne Lösung, die sich an der Luft wieder roth färbt. Bei energischer Reduction mit Zinn und Salzsäure wird die rothe Lösung des salzsauren Salzes nach und nach entfärbt, und man erhält eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten meist warzenförmige, grauweisse Krystalle eines Zinndoppelsalzes abschieden, welche abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure abgewaschen wurden. Die Mutterlauge des Zinndoppelsalzes entwickelte mit concentrirter Kalilauge reichliche Mengen von Methylamin. Das Zinnsalz wurde nun in heisser, wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt, nach dem Filtriren von Schwefelzinn sofort mit Kalilauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Nachdem die Aetherlösung über Aetzkali scharf getrocknet war, schied sie nach starkem Einengen fast weisse Krystallwärzchen ab. Die Base muss sofort über Aetzkali im Vacuum getrocknet werden, da sie gegen Feuchtigkeit und Luft sehr empfindlich ist. Die Krystalle sind in Alkohol und auch in Wasser leicht löslich, schwer in Ligroïn, beim Reiben leuchten sie im Dunkeln (Triboluminescenz). Der Schmelzpunkt wurde bei 118° beobachtet.

0.1678 g Sbst.: 0.4595 g CO_2, 0.120 g H_2O. — 0.1785 g Sbst.: 28.0 ccm N (20°, 743 mm).

$C_{15}H_{19}N_3$. Ber. C 74.6, H 7.9, N 17.4.
Gef. » 74.7, » 7.9, » 17.5.

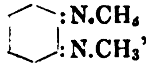
Sehr charakteristisch ist für diese Substanz, dass sie in salzsaurer Lösung, sowohl mit Eisenchlorid wie mit Platinchlorid und auch mit verdünnter Salpetersäure intensiv grün wird.

Was nun die Constitution des rothen Oxydationsproductes des Dimethyl-*o*-phenylendiamins anbelangt, so ist zunächst die Thatsache zu beachten, dass es aus zwei Molekülen des salzsauren Diamins unter Wasseraustritt entsteht, nämlich nach der Gleichung:

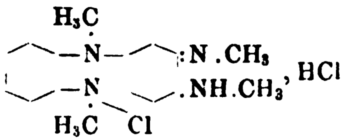
$$2C_6H_4{<}^{NH.CH_3}_{NH.CH_3}, HCl + O_3 = C_{16}H_{20}N_4Cl_2 + 3H_2O;$$

dann die Thatsache, dass die zu Grunde liegende Base sich aus den Salzen schwer durch verdünntes Alkali abscheidet, also sich wie eine

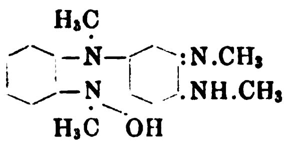
Azoniumbase verhält, endlich die rothe Farbe der Salze und die braungelbe der Base. Alles dies deutet darauf hin, dass der Oxydationsprocess in analoger Weise verläuft wie beim *o*-Phenylendiamin, d. h. unter Azinbildung.

Da eine monomolekulare Formel 

, für welche die Analysen des salzsauren und salpetersauren Salzes ebenfalls stimmen würden, deshalb ausgeschlossen ist, weil es bei der Reduction nie gelang, das Ausgangsproduct zurückzuerhalten, vielmehr dabei mit Zinn und Salzsäure eine Base mit 15 Kohlenstoffatomen sich bildet, so ist an dem dimolekularen Aufbau des Oxydationsproductes nicht zu zweifeln. Die Erfahrungen bei der Oxydation anderer Orthodiamine führen dann zu der Formel:



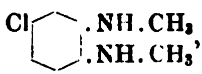
für das salzsaure Salz, wonach die Base als:



aufzufassen ist.

Eine orthochinoïde Form, wie bei den Sufraninen etc., ist hier ausgeschlossen. Die Formel erklärt sowohl den stärker basischen Charakter der Substanz gegenüber dem Diamidophenazin, welches vorwiegend nur einsäurige Salze bildet, als auch die Zersetzlichkeit der Base, welche leicht Methylamin abspaltet. Die Constitution des Reductionsproductes bleibt noch aufzuklären, vielleicht ist dasselbe ein *N*-Trimethylphenyltriaminobenzol. Das rothe Oxydationsproduct des *o*-Dimethylphenylendiamins mit Eisenchlorid würde demnach als salzsaures *N*-Tetramethyldiaminophenazoniumchlorid zu bezeichnen sein.

Oxydation des 4-Chlor-dimethyl-*o*-phenylendiamins.

Diese Base, 

, wurde genau wie das nicht substituirte Diamin gewonnen. Ausgangsmaterial war das von Laubenheimer beschriebene 4-Chlor-*o*-phenylendiamin, dessen Schmelz-

punkt Laubenheimer bei 72° angiebt, während ich 76° beobachtete. Das Product war aus Metanitro-*p*-chloracetanilid gewonnen und schneeweiss. Dasselbe wurde einige Stunden mit zwei Theilen concentrirter Ameisensäure gekocht, dann nach dem Abdestilliren der überschüssigen Säure das Chlor-benzimidazol herausfractionirt. Es krystallisirt aus Benzol-Ligroïn in farblosen, meist warzenförmig vereinigten Nadeln vom Schmp. 125°. Aus heissem Wasser krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln, die lufttrocken schon bei ca. 85°, nach Vertreiben des Krystallwassers ebenfalls bei 125° schmelzen.

0.150 g Sbst.: 24.6 ccm N (19°, 735 mm). — 0.152 g Sbst.: 0.1424 g AgCl.

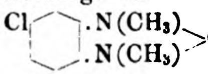
$C_7H_5N_2Cl$. Ber. N 18.36, Cl 23.28.
Gef. » 18.50, » 23.18.

Das trockne Chlor-benzimidazol wurde mit Holzgeist und Jodmethyl einige Stunden unter Druck auf 120—130° erhitzt. Der erstarrte Rohrinhalt wurde mit Aether gewaschen und das dabei zurückbleibende Jodid aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wodurch es in weissen Tafeln reingewonnen wurde.

0.2586 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.1952 g AgJ.

$C_9H_{10}N_2ClJ$. Ber. J 41.1. Gef. J 40.8.

Dieses Dimethyl-chlor-benzimidazoljodid wird durch Natronlauge in der Kälte in Chlor-dimethyl-benzimidazolol,



>CH.OH, umgewandelt, das mit Aether extrahirt, nach scharfem Trocknen der ätherischen Lösung über Aetzkali, und Verjagen des Aethers als dickes, durch Reiben mit etwas Methylalkohol alsbald erstarrendes Oel gewonnen und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Holzgeist in flachen, weissen Prismen vom Schmp. 106° rein erhalten wurde. Durch feuchte Luft wird die Substanz etwas violetroth; sie ist in Alkohol, Aether, Benzol, Pyridin sehr leicht, etwas schwerer in Ligroïn und in Wasser löslich.

0.1367 g Sbst.: 0.2738 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1322 g Sbst.: 16.8 ccm N (17°, 735 mm).

$C_9H_{11}N_2OCl$. Ber. C 54.8, H 5.6, N 14.2.
Gef. » 54.6, » 5.5, » 14.0.

Das platinchlorwasserstoffsaure Salz des oben erwähnten Chlorbenzimidazols bildet aus heisser, verdünnter Salzsäure orangegelbe, lange Prismen.

0.1690 g Sbst.: 0.0458 g Pt.

$C_{14}H_{12}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 27.2. Gef. Pt 27.1.

Auch das goldchlorwasserstoffsaure Salz ist sehr schön. Es scheidet sich aus heisser, verdünnter Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid in feinen, goldgelben Nadeln ab.

4-Chlor-*symm.*-dimethyl-*o*-phenylendiamin.

Wird das oben beschriebene Chlordimethylbenzimidazolol oder einfacher das Jodid des Chlordimethylbenzimidazols in wässriger Lösung mit Natronlauge gekocht, so geht mit den Wasserdämpfen (Ueberhitzen zweckmässig) ein farbloses Oel über, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist; es wurde daher das Destillat mit Aetznatron versetzt, worin das Oel unlöslich ist, und ausgeäthert. Der scharf getrocknete Aether hinterliess ein dickes Oel, das bald erstarrte. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn gewann man concentrisch gruppirte Prismen, oder auch derbe, centimeterlange Säulen vom Schmp. 61°.

0.1570 g Sbst.: 0.3259 g CO_2, 0.0930 g H_2O. — 0.1482 g Sbst.: 21.7 ccm N (18°, 739 mm).

$C_8H_{11}N_2Cl$. Ber. C 56.3, H 6.5, N 16.4.
Gef. » 56.6, » 6.6, » 16.7.

Bei der Oxydation dieses Diamins mit Eisenchlorid in nicht zu verdünnter Lösung erhält man aus der rothen Lösung einen Brei von bronceglänzenden Blättchen, welche sich in Wasser und Alkohol schön roth lösen. Sie wurden mehrere Male aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die vacuumtrockne Substanz ergab:

0.2159 g Sbst.: 0.2345 AgCl[1]). — 0.1862 g Sbst.: 0.1906 g AgCl.
$C_{16}H_{19}N_4Cl_3 + 2H_2O$. Ber. Cl_3 25.9. Gef. Cl_3 26.0, 25.3.

Das ionisirbare Chlor beträgt von dieser Gesammtmenge nahezu zwei Drittel. Durch Fällen der wässrigen Lösung des lufttrocknen, salzsauren Salzes mit Silbernitrat ergab sich nämlich:

0.2122 g Sbst.: 0.1433 g AgCl = 16.7 pCt. Cl.
$C_{16}H_{19}N_4Cl_3 + 2H_2O$. Ber. Cl_2 17.3.

Der Krystallwassergehalt liess sich nur annäherd bestimmen, da bei diesem und auch bei anderen Salzen der Base bei 100° nur ein Theil des Wassers entweicht, bei 120° aber etwas Zersetzung eintritt. Sehr schön krystallisirt aus heissem Wasser das platinchlorwasserstoffsaure Salz; es bildet grünmetallisch glänzende Prismen, welche mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

0.2260 g Sbst.: 0.060 g Pt. — 0.1943 g Sbst.: 0.0520 g Pt. — 0.1698 g Sbst.: 0.238 g AgCl. — 0.1734 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1748 g Sbst.: 0.1682 g CO_2, 0.0469 g H_2O.

$C_{16}H_{19}N_4Cl_7Pt + H_2O$.
Ber. C 26.3, H 2.9, N 7.7, Cl 34.1, Pt 26.7.
Gef. » 26.2, » 3.0, » 7.7, » 34.6, » 26.5, 26.7.

Durch Umsetzung der Lösung des salzsauren Salzes mit KBr, KJ, $HgCl_2$ etc. lassen sich die anderen Salze gewinnen, von denen das jodwasserstoffsaure Salz schwer, das Nitrat leicht, das Bromid ziem-

[1]) Nach Carius bestimmt.

lich schwer löslich sind. Von diesen wurde noch das in prächtigen, grünen Nadeln krystallisirende, bromwasserstoffsaure Salz analysirt. Dies ist ebenfalls krystallwasserhaltig.

0.1859 g Sbst. (vacuumtrocken): 0.2014 g Ag-Halogen. — 0.1078 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 745 mm).

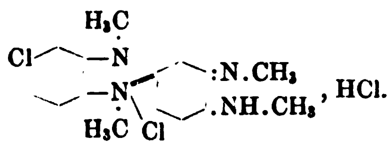
$C_{16}H_{19}N_4ClBr_2 + H_2O$. Ber. Halogen 40.6, N 11.6.
Gef. » 40.2, » 12.6.

Das aus verdünntem Alkohol in dunklen, metallglänzenden, meist gekrümmten Nadeln sich abscheidende **Pikrat** wurde aus dem salzsauren Salz mittels pikrinsaurem Natrium erhalten; es ist in Wasser schwer löslich.

$C_{16}H_{17}N_4Cl + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ Ber. Cl 4.6. Gef. Cl 5.0.

Die den Salzen entsprechende Base bildet leicht zersetzliche, orangefarbene Flocken.

Aus den Resultaten der Analysen geht hervor, dass der Oxydationsvorgang bei der Einwirkung von Eisenchlorid auf 4-Chlor-*symm.*-dimethyl-*o*-phenylendiamin zu einem **Monochlor-*N*-tetramethyltetramidoazoniumchlorid**, dem wahrscheinlich folgende Formel zu ertheilen ist:



Die Oxydation verläuft also unter Eliminirung von einem Chloratom aus dem Benzolkern, gerade so wie nach den Versuchen von **F. Ullmann** und **F. Mauthner**[1]) auch die Oxydation des 4-Chlor-*o*-phenylendiamins verläuft. Die Neigung zur Bildung von **symmetrischen Azinen** ist bei der Oxydation dieser Aryldiamine so gross, dass ein Halogen eliminirt wird. Ist der Substituent jedoch fester haftend am Benzolkern, so wird häufig gar kein Azin gebildet; so konnten wir z. B. aus 4-Nitro-*o*-phenylendiamin kein Azin gewinnen, wahrscheinlich, weil die Nitrogruppe sich bei der Oxydation nicht abzuspalten vermag.

Bei der Ausführung obiger Versuche haben mich die HHrn. Dr. **Kopp** und Dr. **W. Hess** bestens unterstützt.

[1]) Diese Berichte 36, 4026 [1903].

84. Hermann Grossmann: Ueber die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Die Kenntniss der in verschiedener Hinsicht interessanten Verbindungen, welche anorganische Salze mit organischen Basen, wie Pyridin, Chinolin, Piperidin etc. bilden, ist in der letzten Zeit durch die Arbeiten vieler Forscher, unter denen besonders Reitzenstein[1]) und Renz[2]) zu nennen sind, sehr gefördert worden. Letzterer Autor hat in einer unlängst erschienenen Arbeit[3]) auch eine dankenswerthe, ziemlich vollständige, tabellarische Uebersicht über diejenigen Verbindungen gegeben, welche Pyridin und Chinolin speciell mit den Metallhaloïden bilden. Es lassen sich hier wie bei den Ammoniakadditionsproducten und Ammoniumsalzen zwei Klassen von Verbindungen unterscheiden. Für die den Letzteren entsprechenden Pyridin- und Chinolin-Doppelsalze war bisher folgende Bezeichnungsweise allgemein üblich. Man setzte hinter den Namen des Schwermetallhaloïds die Bezeichnung Pyridin-(Chinolin-)Halogenhydrat, während die Nomenclatur der Additionsproducte einfach durch Anhängung des Namens der organischen Base an den des anorganischen Salzes gebildet wurde. Ich möchte nun an Stelle der alten Bezeichnungsweise für die Doppelverbindungen den Namen Pyridinium- und Chinolinium-Salze, der durchaus eindeutig, kürzer als die frühere Bezeichnung und consequent ist[4]), vorschlagen. $CuCl_2.2C_5H_5N$ wäre demnach wie früher als Cuprichloridpyridin, $(C_5H_6N)_2CuCl_4$ als Pyridiniumcuprichlorid zu bezeichnen.

Eine kurze Uebersicht über das ganze, beide Klassen von Verbindungen umfassende Gebiet zeigt, dass fast $^3/_4$ derselben zu den Haloïdsalzen gehören. Insofern war Renz durchaus berechtigt, die Vervollständigung der Uebersichtstabelle, welche Reitzenstein[5]) für alle Verbindungen gegeben hatte, auf diese Salze zu beschränken. Dies Ueberwiegen der Haloïdsalze liegt nur zum Theil daran, dass andere Verbindungen, die sonst grosse Neigung zur Doppelsalzbildung

[1]) Reitzenstein, Ann. d. Chem. 282, 276; Zeitschr. für anorgan. Chem. 11, 254; 18, 253.

[2]) Renz, diese Berichte 35, 1110, 1954, 2768 [1902]; Zeitschr. für anorgan. Chem. 36, 100.

[3]) Renz, Zeitschr. für anorgan. Chem. 36, 110.

[4]) Man sagt für NH_4Cl ja auch nicht Ammoniakchlorhydrat und schreibt auch nicht $NH_3.HCl$.

[5]) Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 253.

oder zu Additionsreactionen zeigen, weniger studirt worden sind, sondern beruht auf der bei den Halogensalzen besonders starken Tendenz, derartige Verbindungen zu bilden.

Dass man bisher nur wenige Additionsproducte der Nitrate kennt, beruht jedoch auf mangelnder Beobachtung. Ueber einige Verbindungen dieser Salze mit Pyridin soll demnächst berichtet werden. Sehr geringe Tendenz zur Bildung derartiger Verbindungen findet man jedoch bei den Oxalaten und den Cyaniden. Von Letzteren sind nur drei Verbindungen:

$Cu(CN).2C_5H_5N$, $AgCN.C_6H_5N$ und $Hg(CN)_2.2C_5H_5N$

bekannt. Dagegen war bei den Rhodaniden, auf deren nahe Beziehungen zu den Halogenosalzen ich vor kurzem aufmerksam gemacht habe[1]), eine besonders ausgeprägte Tendenz zur Bildung von Additionsproducten und Doppelverbindungen zu erwarten. War das nun wirklich der Fall und zeigten die Rhodanoverbindungen auch in dieser Hinsicht sich den Halogenosalzen ähnlich, so musste diese Thatsache eine weitere experimentelle Bestätigung der früher ausgesprochenen Ansicht sein, dass für die Systematik dieser Verbindungen dieselben Principien maassgebend sein müssten, wie für die Halogenosalze.

Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich das Studium der Additionsproducte organischer Basen und Schwermetallrhodanide und der entsprechenden Doppelverbindungen aufgenommen. In der vorliegenden ersten Mittheilung sind vorwiegend Additionsproducte, welche das Pyridin mit einigen Rhodaniden bildet, beschrieben. Von der interessanten, in zwei isomeren Formen auftretenden Kobaltverbindung $Co(SCN)_2.4C_5H_5N$[2]) und dem Dipyridinsalz abgesehen, war über diese Verbindungen bisher nichts bekannt.

Die Typen der neu beschriebenen Verbindungen entsprachen häufig denjenigen der Haloïdsalze, sie fügen sich alle aufs beste der Werner'schen Theorie ein. Eine absolute Uebereinstimmung in den Maximaltypen war von vornherein nicht zu erwarten, da auch der Rhodanrest einen specifischen Einfluss auf die Zusammensetzung des ganzen Complexes ausübt[3]).

Das weitere Studium soll die angefangene Untersuchung des Pyridins und der Pyridiniumdoppelrhodanide abschliessen und auf andere organische Basen, Chinolin, Dimethylanilin, Piperidin etc., ausgedehnt werden[4]). Im Folgenden sind die bisher dargestellten

---

[1]) Grossmann, Zeitschr. für anorgan. Chem. 36, 411.

[2]) Sand, diese Berichte 36, 1443 [1903]; Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 304.

[3]) Vergl. Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 282.

[4]) Mit dieser Aufgabe ist Hr. stud. Hünseler im hiesigen Institut zur Zeit beschäftigt.

Verbindungen kurz beschrieben, ferner ist auf ihre Beziehungen zu den Halogenosalzen jedesmal besonders verwiesen.

Silberrhodanid-pyridin, $AgSCN.C_5H_5N$.

Die Pyridinverbindungen der Silberhaloïde und des Cyanids, welche der allgemeinen Formel $AgR.C_5H_5N$ entsprechen, hat früher Varet[1]) beschrieben. Zur Darstellung der Rhodanverbindung wurde trocknes Silberrhodanid in überschüssigem Pyridin bei 50° gelöst. Beim Erkalten der mit dem Silbersalz gesättigten Lösung krystallisirten decimeterlange, stark glänzende, prismatische Nadeln, die ihren Glanz jedoch an der Luft bald verloren. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht etwas Pyridin, sodass die Analyse der zwischen Filtrirpapier getrockneten Krystalle schnell ausgeführt werden muss. Beim Erhitzen auf 110° entweicht sämmtliches Pyridin. Auch Erhitzen mit Wasser bewirkt Zersetzung unter Pyridinentwickelung.

0.615 g Sbst.: 0.200 g C_5H_5N, 0.415 g AgSCN. — 0.418 g Sbst.: 0.137 g C_5H_5N, 0.281 g AgSCN.

$AgSCN.C_5H_5N$.	Ber.	Ag 43.05,	N 5.73.
	Gef.	» 43.70, 43.87,	» 5.75, 5.77.

Kupferrhodanür-pyridin, $CuSCN.2C_5H_5N$.

Kupferrhodanür löst sich leicht in siedendem Pyridin. Die zur Vermeidung von Oxydation bei Luftabschluss erkaltende, dunkelbraune Lösung ergab gelbe, dünnprismatische, sowie derbere, dunklere Krystalle, die gleichfalls nicht luftbeständig sind. Nach kurzem Stehen an der Luft werden die Krystalle unter starkem Pyridinverlust grau und undurchsichtig.

Auch zu dieser Verbindung sind die analogen Halogenosalze $CuCl.2C_5H_5N$, $CuBr\ 2C_5H_5N$, $CuJ.2C_5H_5N$, sowie das schon erwähnte Cyanür $CuCN.2C_5H_5N$ bekannt. Sie sind gleichfalls von Varet[2]) beschrieben worden.

0.521 g Sbst.: 0.149 g Cu_2S. — 0.494 g Sbst.: 0.399 g $BaSO_4$.

$CuSCN.2C_5H_5N$.	Ber.	Cu 22.73,	S 11.46.
	Gef.	» 22.84,	» 10.83.

Bleirhodanid-pyridin, $Pb(SCN)_2.2C_5H_5N$.

Während die Haloïde des Bleies sich in Pyridin sehr schwer lösen[3]), dagegen mit Alkalihaloïden leicht Doppelverbindungen bilden, verhält sich das Rhodanid umgekehrt. Doppelrhodanide entstehen

---

[1]) Varet, Compt. rend. 112, 622.

[2]) Varet, Compt. rend. 112, 390, 622; 124, 1156.

[3]) Werner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 15, 6.

nur ziemlich schwierig[1]), dagegen wird Bleirhodanid leicht von heissem Pyridin gelöst. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung krystallisirt das Additionsproduct in sehr gut ausgebildeten, glänzenden Prismen von schwach gelblicher Farbe aus. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an. Sie sind luftbeständiger als die Silber- und Kupfer-Verbindung. Wasser zersetzt unter Abscheidung eines weissen, nicht weiter untersuchten, basischen Salzes und Pyridinentwickelung. Die leichte Bildung dieses Körpers ist aus den oben angeführten Gründen sehr auffällig.

0.4340 g Sbst.: 0.2720 g $PbSO_4$. — 0.3930 g Sbst.: 0.249 g $PbSO_4$.

$Pb(SCN)_2.2C_5H_5N$. Ber. Pb 43.01. Gef. Pb 42.80, 43.27.

Zu demselben Typus gehört die wohl erwähnte[2]), aber nicht näher untersuchte Doppelverbindung des Pyridins mit Bleijodid. Beim Uebergiessen von PbJ_2 mit Pyridin und folgendem Kochen geht das Jodid zwar nur in sehr geringer Menge in Lösung, jedoch findet eine Anlagerung des Pyridins statt, wie aus der Farbenänderung des ungelösten Körpers in matt gelb hervorgeht. Das ungelöste Additionsproduct wurde abfiltrirt und auf Thon getrocknet. Die Verbindung ist amorph und luftbeständig. Bei 110° entweicht sämmtliches Pyridin und Bleijodid bleibt zurück. Die Analyse ergab in Folge anhaftenden Pyridins etwas zu hohe Werthe für Stickstoff und zu niedrige für Blei, doch ist die Formel $PbJ_2.2C_5H_5N$ zweifellos. Dem entspricht auch die Chinolinverbindung $PbJ_2.2C_9H_7N$ [3]). Blei-Chlorid und -Bromid bilden Verbindungen vom Typus $PbCl_2(Br_2).1C_5H_5N$ [4]), während ausserdem noch complicirtere Typen, wie $4PbCl_2.3C_5H_5N$ [5]), $3PbCl_2.1C_5H_5N$ [6]) und $5PbBr_2.7C_5H_5N$ [7]) existiren.

0.3480 g Sbst.: 0.0930 g C_5H_5N. — 0.480 g Sbst.: 0.228 g $SbSO_4$.

$PbJ_2.2C_5H_5N$. Ber. Pb 33.42, N 4.54.
Gef. » 32.44, » 4.74.

Verbindungen des Manganorhodanids mit Pyridin.

Das einfache **Manganorhodanid** ist zuerst von Meitzendorff[8]) durch Lösen von Mangancarbonat in Rhodanwasserstoffsäure erhalten worden. Er beschreibt es als sehr schwierig krystallisirbare und zer-

[1]) Wells, Am. chem. Journ. 28, 258—259.
[2]) Pincussohn, Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 385.
[3]) Goebbels, diese Berichte 28, 794 [1895].
[4]) Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 289; Goebbels, l. c.
[5]) Pincussohn, Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 379.
[6]) Classen und Zaborski, Zeitschr. für anorgan. Chem. 7, 101.
[7]) Goebbels, l. c.
[8]) Meitzendorff, Pogg. Ann. 56, 63.

fliessliche Masse. Ausführliche, im Deutschen bisher leider nur in einem ganz kurzen Referat vorliegende Untersuchungen hat Kurnakow angestellt, der mehrere krystallisirte Hydrate dargestellt und auf die sehr auffälligen Farbenänderungen, welche Aehnlichkeit mit den Verhältnissen beim Kobaltchlorid haben, aufmerksam gemacht hat. Das wasserfreie Salz ist gelb, die Hydrate zum Theil gelb, mit zunehmendem Wassergehalt grün, die verdünnte Lösung rosa gefärbt. Ich habe das Rhodanid in sehr grossen, grünen Krystallen erhalten, indem ich Baryumrhodanid mit der berechneten Menge Mangansulfat umsetzte und die Lösung bis zur Syrupconsistenz auf dem Wasserbade eindampfte. Aus der grünen Lösung krystallisirte dann das Hydrat $Mn(SCN)_2 . 3H_2O$ nach einigem Stehen über conc. Schwefelsäure in schönen, tafelförmigen Krystallen aus. Die klaren Krystalle sind in feuchter Luft sehr zerfliesslich, verwittern jedoch leicht im Exsiccator und gehen in gelbe wasserärmere Hydrate über.

0.504 g Sbst.: 0.335 g $MnSO_4$. — 0.264 g Sbst.: 0.174 g $MnSO_4$

$Mn(SCN)_2 . 3H_2O$. Ber. Mn 24.42. Gef. Mn 24.18, 24.15.

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit überschüssigem Pyridin, so fällt ein krystallinisches Additionsproduct aus, welches aus pyridinhaltigem Wasser, Alkohol oder reinem Pyridin umkrystallisirt werden kann und dann in Form von glänzenden, farblosen, monoklinen Prismen erhalten wird. Die Krystalle zeigen lebhafte Interferenzfarben. Sie sind, wie alle bisher dargestellten Tetrapyridinverbindungen, mit Ausnahme des Nickelrhodanidtetrapyridins, nicht luftbeständig. Die Pyridinbestimmung wurde nach dem Verfahren von Lang[1]) titrimetrisch ausgeführt, indem die Substanz in Normalsalzsäure gelöst und mit $^1/_5$-*n*.Pyridin bis zum Eintritt der Uebergangsfarbe, unter Verwendung von Methylorange als Indicator, titrirt wurde. Bei der Analyse der Pyridiniumverbindungen wurde die Base durch Kochen mit Kalilauge ausgetrieben, in Salzsäure aufgefangen und ebenso bestimmt. Das Verfahren giebt durchaus befriedigende Resultate.

0.298 g Sbst.: 0.093 g $MnSO_4$. — 0.315 g Sbst.: 0.100 g $MnSO_4$. — 0.292 g Sbst.: 0.278 g $BaSO_4$. — 0.280 g Sbst.: 23.5 ccm $^1/_{10}$-*n*.Salzsäure.

$Mn(SCN)_2 . 4C_5H_5N$.	Ber.	Mn 11.28,	S 13.17,	N 11.52.
	Gef.	» 11.38, 11.58,	» 13.10,	» 11.78.

Eine Tetrapyridinverbindung eines Mangansalzes ist bisher nicht beschrieben worden. Reitzenstein[2]) erhielt auch bei Anwendung von überschüssigem Pyridin nur eine Dipyridinverbindung des Mangano-

[1]) Lang, diese Berichte 21, 1578 [1888].

[2]) Reitzenstein, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18.

chlorids. Eine analoge Rhodanverbindung wurde durch längeres Kochen von alkoholischer Manganorhodanidlösung mit der molekularen Menge Pyridin und Erkaltenlassen der Lösung als gelbe Krystallmasse erhalten.

0.234 g Sbst.: 0.108 g $MnSO_4$. — 0.270 g Sbst.: 15.8 ccm $^1/_{10}$-*n*.Salzsäure.

$Mn(SCN)_2 . 2 C_5H_5N$. Ber. Mn 16.70, N 8.53.
Gef. » 16.89, » 8.18.

Auch eine Dypyridinverbindung des Manganobromids ist früher beschrieben worden. R. J. Meyer und Best[1]) stellten durch Einwirkung von Pyridin auf wässriges Bromid die Verbindung dar. Sie beschreiben sie als weisse Nadeln. Durch Fällen einer alkoholischen Lösung von Manganbromür mit Pyridin habe ich die Verbindung als rosa gefärbten, krystallinischen, aus kurzprismatischen Nadeln bestehenden Niederschlag erhalten, dessen Analyse mit derjenigen der früher beschriebenen Verbindung übereinstimmt. Worauf die Unterschiede, die sich auch bei dem Pyridiniummanganbromid zeigten, welches ich in gelben fluorescirenden Krystallen erhielt, während Meyer und Best weisse Nadeln beschrieben, beruhen, soll noch näher untersucht werden.

0.292 g Sbst.: 0.120 g $MnSO_4$. — 0.253 g Sbst.: 0.250 g AgBr. — 0.368 g Sbst.: 19.5 ccm $^1/_{10}$-*n*.Salzsäure.

$MnBr_2 . 2 C_5H_5N$. Ber. Mn 14.75, N 7.53, Br 42.87.
Gef. » 14.97, » 7.44, » 42.08.

Ausser dieser Dipyridinverbindung gelang es mir aber, durch Lösen von wasserfreiem Bromür in überschüssigem siedendem Pyridin ein Hexapyridinbromid darzustellen. Letzteres ist in Pyridin ziemlich schwer löslich und krystallisirt sofort beim Erkalten in vierseitigen, stark glänzenden, schwach grünlich gefärbten, rhomboëdrischen Tafeln aus. Es muss schnell zwischen Filterpapier getrocknet werden, da es, wie alle Hexapyridinverbindungen, leicht Pyridin verliert. Dieser Verlust an Pyridin ist mit dem Undurchsichtigwerden der Krystalle verknüpft. Es ist bemerkenswerth, dass der Werner'sche[2]) Maximaltypus der Hexapyridinsalze vorwiegend bei Bromiden auftritt. Denn ausser den drei Bromiden $CdBr_2 . 6 C_5H_5N$[3]), $CuBr_2 . 6 C_5H_5N$[4]) und $MnBr_2 . 6 C_5H_5N$ existirt nur je ein Chloro- und Jodo-Derivat, nämlich $TiCl_4 . 6 C_5H_5N$[5]) und $CdJ_2 . 6 C_5H_5N$[6])

[1]) Meyer und Best, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 183.
[2]) Werner, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 267—330.
[3]) Varet, Compt. rend. **124**, 1156 und **115**, 465.
[4]) Varet, Compt. rend. **112**, 622.
[5]) Rosenheim und Schütte, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 238.
[6]) Varet, Comt. rend. **115**, 465.

0.452 g Sbst.: 0.098 g $MnSO_4$. — 0.328 g Sbst.: 0.069 g $MnSO_4$. — 0.318 g Sbst.: 27 ccm $^1/_{10}$-n.Salzsäure — 0.413 g Sbst.: 34.4 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure. — 0.462 g Sbst.: 38.6 ccm $^1/_{10}$-n.Salzsäure. — 0.346 g Sbst.: 0.183 g AgBr.

$MnBr_2.6C_5H_5N$. Ber. Mn 7.98, Br 23.21, N 12.22.
Gef. » 7.89, 7.66, » 22.51, » 11.92, 11.96, 11,76.

Nickelrhodanid-pyridin $Ni(SCN)_2.4C_5H_5N$.

Das einfache Nickelrhodanid ist zuerst von Meitzendorff[1]) beschrieben worden. Er fand die Formel $Ni(SCN)_2.^1/_2H_2O$. Rosenheim und Cohn haben in ihrer Arbeit über Doppelrhodanide[2]) die Angabe Meitzendorff's geprüft und an Stelle des obigen Hydrats die Verbindung $Ni(SCN)_2.1^1/_2H_2O$ gewonnen. Ich erhielt das Rhodanid, welches durch Umsatz von Rhodanbaryum mit der berechneten Menge Nickelsulfat in Lösung dargestellt worden war, in wasserfreiem Zustand als ein dunkelchocoladefarbenes, amorphes Pulver, das sich, mit Wasser übergossen, zuerst gelb färbte und schliesslich mit schön grüner Farbe in Lösung ging.

0.370 g Sbst.: 0.323 g $NiSO_4$. — 0.304 g Sbst.: 0.268 g $NiSO_4$.

$Ni(SCN)_2$. Ber. Ni 33.56. Gef. Ni 33.20, 33.41.

Versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Pyridin, so fällt ein krystallinischer, hellblauer Niederschlag aus, der, aus Wasser, Alkohol oder Pyridin umkrystallisirt, in schönen, glänzenden, hellblauen, monoklinen, prismatischen Nadeln erhalten werden kann. In der Zusammensetzung entspricht diese luftbeständige Verbindung der blauen Ammoniakverbindung $Ni(SCN)_2.4NH_3$[3]), zu deren Darstellung man übrigens nicht vom Nickelrhodanid auszugehen braucht. Kocht man nämlich Nickelhydroxyd mit Ammoniumrhodanid, so wird viel Ammoniak frei, und das Nickelhydroxyd geht in Lösung. Filtrirt man nach längerem Kochen von Hydroxyd ab und versetzt die grüne Lösung, welche Nickelrhodanid und Ammoniumrhodanid enthält mit concentrirtem Ammoniak, so krystallisirt die schöne Ammoniakverbindung beim Erhalten in grosser Menge aus. Die Analyse des heller gefärbten Pyridinadditionsproductes führte zu der analogen Formel $Ni(SCN)_2.4C_5H_5N$.

0.290 g Sbst.: 0.092 g $NiSO_4$. — 0.1870 g Sbst.: 0.182 g $BaSO_4$.

$Ni(SCN)_2.4C_5H_5N$. Ber. Ni 11.95, S 13.03.
Gef. » 12.09, » 13.36.

---

1) Meitzendorff, loc. cit.
2) Rosenheim und Cohn, Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 292.
3) Meitzendorf, loc. cit.

Da auch die Formel der Kobaltverbindung $Co(SCN)_2.4C_5H_5N$ ist und die Zahl 4 sich auch bei den Additionsproducten der Rhodanide des Mangans, Zinks und Cadmiums findet, so scheint mit der Addition von 4 Molekülen Pyridin das Maximum in der Anlagerungsfähigkeit dieser Base an die Rhodanide zweiwerthiger Metalle erreicht zu sein.

Verbindungen des Cadmiumrhodanids mit Pyridin.

Wie beim Mangan existiren zwei Additionsproducte, ein Dipyridin- und ein Tetrapyridin-Cadmiumrhodanid. Letzteres entsteht durch Lösen des Cadmiumrhodanids in siedendem Pyridin und krystallisirt beim Erkalten in langen, monoklinen, stark glänzenden, farblosen Prismen, die jedoch an der Luft unter Pyridinverlust matt und undurchsichtig werden.

0.3496 g Sbst.: 0.1370 g $CdSO_4$. — 0.6060 g Sbst.: 0.236 g $CdSO_4$. — 0.349 g Sbst: 24.5 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure. — 0.304 g Sbst.: 21.2 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure. — 0.3360 g Sbst.: 0.287 g $BaSO_4$.

$Cd(SCN)_2 4C_5H_5N$.	Ber.	Cd 20.64,	N 10.31,	S 11.75.
	Gef.	» 21.12, 20.99,	» 9.88, 9.79,	» 12.02.

Versetzt man eine kalte, wässrige Lösung von Rhodancadmium mit Pyridin, so fällt sofort ein schwerer, weisser, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag aus, welcher Cadmiumrhodaniddipyridin ist. Ganz ähnlich verhält sich das Chlorid und Bromid.

0.335 g Sbst.: 0.179 g $CdSO_4$. — 0.230 g Sbst.: 0.123 g $CdSO_4$. — 0.304 g Sbst.: 14.9 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure. — 0.402 g Sbst.: 19.9 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure. — 0.307 g Sbst.: 0.374 g $BaSO_4$.

$Cd(SCN)_2.2C_5H_5N$.	Ber.	Cd 29.00,	N 7.08,	S 16.13.
	Gef.	» 28.74, 28.76,	» 6.95, 6.88,	» 16.77.

Dipyridinverbindungen existiren demnach bei den Halogeniden und dem Rhodanid des Cadmiums. Nur beim Chlorid ist mit der Addition von 2 Mol. Pyridin die weitere Additionsfähigkeit erschöpft, denn Bromid und Jodid können 6 Mol. Pyridin addiren[1]), während beim Rhodanid die Zahl 4 das Maximum bezeichnet. Ausser dieser Tetraverbindung existirt noch eine zweite, von Klobb[2]) dargestellte, das Cadmiumpermanganat-tetrapyridin, $Cd(MnO_4)_2.4C_5H_5N$.

Pyridinium-cadmium-rhodanid.

Diese Doppelverbindung entsteht durch Lösen von Cadmiumrhodanid in wässrigem Pyridiniumrhodanid auf dem siedenden Wasserbade.

Es gelang auch bei Anwendung von viel überschüssigem Pyridiniumrhodanid nur eine Verbindung von der Formel $(C_5H_6N)Cd(SCN)_3$

[1]) Renz, Uebersicht, l. c. 111.

[2]) Klobb, Bulletin de la Société chimique de Paris [3] 11, 605.

darzustellen, die sich aus der klaren Lösung zuerst als Oel abschied, welches nach kurzem Stehen krystallinisch erstarrte. Dieses farblose Doppelsalz schliesst sich dem Natrium-[1]) und Caesium[2])-Cadmiumrhodanid an, während Kalium-, Ammonium- und Rubidium-Doppelverbindungen zum Typus $R_2Cd(SCN)_4 + 2H_2O$[3]) gehören.

0.312 g Sbst.: 0.610 g $BaSO_4$. — 0.328 g Sbst.: 0.626 g $BaSO_4$. — 0.562 g Sbst.: 0.314 g $CdSO_4$. — 0.351 g Sbst.: 0.195 g $CdSO_4$. — 0.895 g Sbst.: 25.7 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure.

$(C_5H_6N)Cd(SCN)_3$.	Ber.	Cd 30.66,	S 26.22,	N 3.83.
	Gef.	» 29.96, 30.12,	» 26.93, 26.20,	» 4.03.

Es liegt hier wieder eine Verbindung vor, welche auf die beim Cadmium besonders hervortretende Tendenz Verbindungen vom Typus $MCdR_3$ zu bilden, worin M ein einwerthiges positives Element oder Radical, R einen negativen Rest bezeichnet, hinweist. Diese Regelmässigkeit hat Rimbach[4]) dazu geführt, für das Cadmium die beiden Coordinationszahlen 3 und 6 anzunehmen. Zur Vervollständigung der bisherigen Angaben wurden auch die Pyridinium-cadmium-Chloride und -Bromide dargestellt. Hier zeigte sich nun bemerkenswerther Weise ein ähnlicher Unterschied wie bei den Additionsproducten. Dem Chlorid $CdCl_2 . 2C_5H_5N$ entspricht die Doppelbindung $C_5H_6N.CdCl_3$, der Hexapyridinverbindung $CdBr_2 . 6C_5H_5N$ das Doppelbromid

$$(C_5H_6N)_2CdBr_4.2H_2O,$$

oder, im Sinne der Werner'schen Theorie geschrieben,

$$\left(Cd\!\!<^{Br_4}_{(H_2O)_2}\right)(C_5H_6N)_2,$$

also ebenfalls eine Verbindung, in der die Coordinationszahl 6 erreicht ist. Beide gut krystallinische Verbindungen entstehen leicht durch Lösen der Dipyridinverbindungen in den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren und krystallisiren beim Concentriren der Lösung aus, das Chlorid in langen, monoklinen Nadeln, das Bromid in sechsseitigen Tafeln. Beide Verbindungen sind farblos.

0.425 g Sbst.: 0.295 g $CdSO_4$. — 0.294 g Sbst.: 0.209 g $CdSO_4$. — 0.2060 g Sbst.: 20.6 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$. — 0.3010 g Sbst.: 30.0 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$. — 0.9326 g Sbst.: 29.2 ccm $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure.

$(C_5H_6N)CdCl_3$.	Ber.	Cd 37.61,	Cl 35.59,	N 4.70.
	Gef.	» 37.42, 37.87,	» 35.34, 35.35	» 4.40.

0.523 g Sbst.: 0.174 g $CdSO_4$. — 0.5750 g Sbst.: 0.193 g $CdSO_4$. — 0.3934 g Sbst.: 25.3 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$. — 0.159 g Sbst.: 36.9 ccm $^1/_{10}$-*n*. Salzsäure.

---

[1]) Grossmann, diese Berichte 35, 2667 [1902].
[2]) Wells, Amer. chem. Journ. 30, 148. [3]) Grossmann, loc. cit.
[4]) Rimbach, diese Berichte 35, 1309 [1902].

$(C_6H_6N)_2CdBr_4.2H_2O$. Ber. Cd 18.30, Br 50.90, N 4.47.
Gef. » 17.94, 18.09, » 51.42, » 4.37.

Verbindungen des Zinkrhodanids mit Pyridin.

Die Additionsproducte des Pyridins an Zinkrhodanid entsprechen in jeder Hinsicht den Cadmiumverbindungen, sodass in Bezug auf Darstellung und Eigenschaften auf diese verwiesen werden kann. Die Tetrapyridinverbindung, der bei den Halogeniden des Zinks nur Dipyridinadditionsproducte gegenüberstehen[1]), krystallisirt in glänzenden, langprismatischen, monoklinen Krystallen; die Dipyridinverbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisirt (Wasser zersetzt beim Erwärmen die Zink- und Cadmium-Verbindungen unter Pyridinentwickelung), dünne, kurzprismatische, farblose, monokline Nadeln.

0.283 g Sbst.: 0.0470 g ZnO. — 0.4820 g Sbst.: 0.0820 g ZnO. — 0.205 g Sbst.: 0.198 g $BaSO_4$. — 0.306 g Sbst.: 24.2 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure.

$Zn(SCN)_2.4C_5H_5N$. Ber. Zn 13.14, S 12.88, N 11.28.
Gef. » 13.31, 13.67, » 13.28, » 11.10.

0.279 g Sbst.: 0.0680 g ZnO. — 0.266 g Sbst.: 0.063 g ZnO. — 0.1540 g Sbst.: 0.208 g $BaSO_4$. — 0.358 g Sbst.: 40.8 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure.

$Zn(SCN)_2.2C_5H_5N$. Ber. Zn 19.25, S 18.87, N 8.27.
Gef. » 19.58, 19.03, » 18.57, » 8.15.

Von den Pyridiniumverbindungen der Halogenide des Zinkes ist nur das Chlorid $(C_5H_6N)_2ZnCl_4$[2]) bekannt. Auch das neu dargestellte Bromid und das Rhodanid entsprechen der allgemeinen Formel $(C_5H_6N)_2ZnR_4$. Das Bromid, durch Lösen von Zinkbromidpyridin, $ZnBr_2.2C_5H_5N$, in Bromwasserstoffsäure dargestellt, krystallisirt in leicht löslichen, farblosen, derben, monoklinen Prismen. Das Doppelrhodanid wurde analog der Cadmiumverbindung durch Lösen von Zinkrhodanid in wässrigem Pyridiniumrhodanid erhalten. Wie dort bildete sich zuerst eine schwere ölige Schicht, aus der das Doppelrhodanid in dünnen, monoklinen Säulen auskrystallisirte. Wie bei den Additionsproducten, so fehlt auch bei den Doppelsalzen die grosse Mannigfaltigkeit, die das Cadmium in seinen Verbindungen auszeichnet.

0.7490 g Sbst.: 0.1150 g ZnO. — 0.339 g Sbst.: 0.053 g ZnO. — 0.336 g Sbst.: 0.463 g AgBr. — 0.283 g Sbst.: 10.5 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure.

$(C_5H_6N)_2ZnBr_4$. Ber. Zn 11.99, Br 58.65, N 5.15.
Gef. » 12.34, 12.32, » 58.60, » 5.20.

0.735 g Sbst.: 0.133 g ZnO. — 0.376 g Sbst.: 0.772 g $BaSO_4$. — 1.393 g Sbst.: 59.5 ccm $^1/_{10}$-n. Salzsäure.

$(C_5H_6N)Zn(SCN)_4$. Ber. Zn 14.60, S 28.58, N 6.27.
Gef. » 14.54, » 28.37, » 6.00.

---

[1]) Renz, Uebersicht, loc. cit. 116, 117.
[2]) Lang, diese Berichte 21, 1578 [1888].

Hrn. stud. Schaub, der die Bestimmung der Krystalle ausgeführt hat, sage ich für seine Bemühungen meinen besten Dank.

Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse:

I. Es wurden neu dargestellt die folgenden Additionsproducte des Pyridins an Rhodanide von Schwermetallen:

Monopyridinverbindungen	Dipyridinverbindungen	Tetrapyridinverbindungen
$AgSCN.C_5H_5N$	$CuSCN.2C_5H_5N$	—
	$Pb(SCN)_2.2C_5H_5N$	$Ni(SCN)_2.4C_5H_5N$
	$Mn(SCN)_2.2C_5H_5N$	$Mn(SCN)_2.4C_5H_5N$
	$Cd(SCN)_2.2C_5H_5N$	$Cd(SCN)_2.4C_5H_5N$
	$Zn(SCN)_2.2C_5H_5N$	$Zn(SCN)_2.4C_5H_5N$.

II. Die Zahl der wenigen, bisher bekannten Hexapyridinverbindungen, die theoretisch besonders wichtig sind, wurde durch die Isolirung des Manganobromid hexapyridins vermehrt. Bei den Rhodaniden bezeichnet nach den bisherigen Untersuchungen die Zahl 4 das Maximum der Anlagerungsfähigkeit für die Anzahl von Pyridinmolekülen, welche mit einem Molekül des Rhodanids sich zum Complex vereinigen können.

III. Sowohl die Pyridinadditionsproducte wie die wenigen, bisher untersuchten Pyridiniumdoppelrhodanide zeigen in Bezug auf Darstellung, Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung soviel Analogieen zu den Halogenosalzen, dass die früher ausgesprochenen Anschauungen über die nahen wechselseitigen Beziehungen derselben zu den Rhodanosalzen durch diese Versuche eine weitere Stütze erfahren.

Münster i. W. Chem. Institut der Universität.

85. R. F. Weinland und W. Knöll: Ueber chlorirte Molybdänate und die ihnen zu Grunde liegende Säure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Dass in den Molybdänaten Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden kann, hatte schon Berzelius beobachtet. Lässt man zum Beispiel auf Kaliummolybdänat Flusssäure einwirken, so erhält man je nach der Menge der Säure entweder das neutrale, fluorirte Salz, $MoO_2F_4K_2.H_2O$, oder das saure Salz, $MoO_2F_3K.H_2O$, (Delafontaine[1])).

[1]) Gmelin-Kraut II, 2, 207.

Die Einwirkung von Salzsäure auf Molybdänate scheint bis jetzt in dieser Richtung nicht untersucht worden zu sein. Wir fanden, dass hierbei unter bestimmten Umständen gleichfalls Sauerstoff gegen Chlor ersetzt wird, und zwar erhielten wir beim Cäsium-, Rubidium-, Pyridin- und Chinolin-Molybdänat die dem sauren Fluormolybdänat entsprechenden Chlormolybdänate der Form $MoO_3Cl_3\overset{I}{R}.1$ resp. $2H_2O$.

Neutrale, chlorirte Molybdänate beobachteten wir bis jetzt nicht.

Zur Darstellung der Salze braucht man eine sehr concentrirte Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure. Diese Lösung erhält man entweder durch Lösen des von Debray[1]) entdeckten Oxychlorides $MoOCl_2(OH)_2$, (das leicht durch Erhitzen von Molybdänsäure im Chlorwasserstoffstrom auf etwa 200° in grösserer Menge darstellbar ist), in concentrirter Salzsäure, oder indem man molybdänsaures Ammonium durch Erhitzen mit überschüssigem Baryumhydroxyd in Baryummolybdänat verwandelt, dieses in Salzsäure löst, das Baryum durch die eben hinreichende Menge Schwefelsäure beseitigt und das Filtrat concentrirt. Verdampft man eine solche Lösung von Molybdänsäure in Salzsäure zu weit, so findet Reduction der Molybdänsäure unter Grün- bezw. Blau-Färbung statt; durch Einleiten von Chlor führt man das Molybdän wieder in den 6-werthigen Zustand über. Man fügt dann das positive Chlorid in solcher Menge hinzu, dass auf zwei bis vier Moleküle Molybdänsäure ein Molekül Cäsium- bezw. Rubidium Chlorid[2]) oder zwei Moleküle Pyridin bezw. Chinolin kommen, sättigt mit Salzsäure und stellt über Schwefelsäure. Sind die Lösungen sehr concentrirt, so scheiden sich die Salze sogleich beim Hinzufügen der salzsauren Lösung des positiven Chlorids aus; besonders das Pyridin- und Chinolin-Salz zeichnen sich durch relative Schwerlöslichkeit aus: sie lassen sich aus concentrirter Salzsäure umkrystallisiren.

Die Chlormolybdänate vom Rubidium und Cäsium sind ganz schwach gelbgrünlich gefärbt, das Pyridinsalz ist farblos, ebenso das Chinolinsalz. Ueber Schwefelsäure sind die Salze beständig, an der Luft werden das Cäsium- und Rubidium-Salz feucht. Von Wasser werden sie unter Abscheidung weisser, hydratischer Molybdänsäure zersetzt.

Dass in den Körpern Derivate des 6-werthigen Molybdäns vorliegen, geht, abgesehen von den Ergebnissen der Analyse (s. u.), einmal aus der erwähnten Art der Zersetzung durch Wasser, sodann

[1]) Compt. rend. 46, 1101 [1858].

[2]) Man verwendet weniger als die berechnete Menge dieser Chloride weil sie in Salzsäure schwer löslich sind.

daraus hervor, dass die farblose Lösung der Salze in verdünnter Schwefelsäure durch wenige Tropfen einer sehr verdünnten Permanganatlösung dauernd gefärbt wird.

Kühlt man die sehr concentrirte, mit Salzsäure gesättigte Lösung von Molybdänsäure oder dem Oxychlorid $MoOCl_2(OH)_2$ in einer Eis-Kochsalz-Mischung ab, so erstarrt sie zu einem Brei von flachen Nadeln eines Oxychlorids der Formel $MoOCl_3(OH).7H_2O$. Dieses Oxychlorid ist äusserst hygroskopisch, und es ist daher möglich, dass der Gehalt an Krystallwasser weniger als 7 Mol. beträgt. Es ist wie das Cäsium- und Rubidium-Salz schwach grünlichgelb gefärbt. In Wasser löst es sich ohne Abscheidung von Molybdänsäure farblos.

Seiner Zusammensetzung nach stellt dieses Oxychlorid die den obigen Chlormolybdänaten zu Grunde liegende Säure dar:

$$\begin{matrix} {}^{O}_{O}\!\!>Mo<^{OH}_{OH} & {}^{O}_{Cl_2}\!\!>Mo<^{OH}_{Cl}.7H_2O & {}^{O}_{Cl_2}\!\!>Mo<^{O\overset{I}{R}}_{Cl}.nH_2O \\ \text{Molybdänsäure,} & \text{Chlormolybdänsäure,} & \text{Chlormolybdänat.} \end{matrix}$$

Diese Auffassung erscheint uns ungezwungener als die Annahme, die Salze repräsentiren Doppelsalze des unter anderem durch Erhitzen von Molybdändioxyd im Chlorstrom entstehenden Oxychlorids MoO_2Cl_2[1]), oder des oben genannten Debray'schen Chlorids $MoOCl_2(OH)_2$: $MoO_2Cl_2.\overset{I}{R}Cl.nH_2O$ oder $MoOCl_2(OH)_2.\overset{I}{R}Cl.nH_2O$.

Vergleicht man die Säuren der homologen Elemente der sechsten Gruppe in Beziehung auf die Vertretbarkeit von Sauerstoffatomen bezw. Hydroxylgruppen durch Chlor in ihren Salzen, so zeigt sich, dass in den sauren Chromaten eine Hydroxylgruppe, in den sauren Molybdänaten eine Hydroxylgruppe und ein Sauerstoffatom und in den neutralen Uranaten zwei Sauerstoffatome durch Chlor ersetzbar sind:

$$Cr<^{Cl}_{O_3\overset{I}{R}}, \quad Mo<^{Cl}_{Cl_2O_3\overset{I}{R}}, \quad UO_2Cl_4\overset{I}{R}_2.$$

Vom Wolfram sind noch keine derartigen Verbindungen bekannt.

1. Cäsium-chlormolybdänat, $MoO_2Cl_3Cs.H_2O$.

Kleine, prismatische, schwach grünlichgelbe Krystalle. Beim Erhitzen entweichen Wasser, Salzsäure und schliesslich etwas farbloses Molybdänoxychlorid.

I. 0.6838 g Sbst.: 0.2621 g MoO_3, 0.3138 g Cs_2SO_4. — 0.4704 g Sbst.: 0.5220 g AgCl. — II. 0.4358 g Sbst.: 0.1686 g MoO_3, 0.4809 g AgCl, 0.205 g Cs_2SO_4. — 0.5156 g Sbst.: 0.0264 g H_2O.

[1]) Gmelin Kraut II, 2, 188.

$MoO_2Cl_3Cs.H_2O$.
Ber. Mo 24.92, Cl 27.61, Cs 34.50, H_2O 4.67.
Gef. » 25.5, 25.8, » 27.4, 27.3, » 33.7, 34.6, » 5.1.

2. Rubidium-chlormolybdänat, $MoO_2Cl_3Rb.H_2O$.

Kleine, flache, gut begrenzte Prismen.

I. 0.3566 g Sbst.: 0.1542 g MoO_3, 0.1414 g Rb_2SO_4. — 0.3116 g Sbst.: 0.4034 g AgCl. — II. 0.3974 g Sbst.: 0.1720 g MoO_3. — 0.2142 g Sbst.: 0.2672 g AgCl.

$MoO_2Cl_3Rb.H_2O$. Ber. Mo 28.42, Cl 31.49, Rb 25.29.
Gef. » 28.8, 28.8, » 32.0, 30.9, » 25.4.

Auch ein Kaliumsalz scheint zu existiren.

3. Pyridin-chlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).C_5H_5N.2H_2O$.

Farblose Blättchen.

I. 0.4874 g Sbst.: 0.2038 g MoO_3. — 0.485 g Sbst.: 0.5878 g AgCl. — 0.2570 g Sbst.: 9.2 ccm N (15°, 724 mm). — II. 0.4348 g Sbst.: 0.1784 g MoO_3, 0.5852 g AgCl.

$MoOCl_3(OH).C_5H_5N.2H_2O$. Ber. Mo 27.39, Cl 30.35, N 4.01.
Gef. » 27.9, 27.4, » 30.0, 30.4, » 4.04.

4. Chinolin-chlormolybdänat, $MoOCl_3(OH).C_9H_7N.2H_2O$.

Farblose Blättchen, aus concentrirter Salzsäure umkrystallisirt, Nadeln.

I. 0.3440 g Sbst.: 0.1235 g MoO_3. — 0.3550 g Sbst.: 0.3825 g AgCl. — 0.2782 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 732 mm). — II. 0.5476 g Sbst.: 0.1958 g MoO_3, 0.5871 g AgCl.

$MoOCl_3(OH).C_9H_7N.2H_2O$. Ber. Mo 23.96, Cl 26.56, N 3.51.
Gef. » 23.94, 23.84, » 26.64, 26.51, » 3.67.

5. Chlormolybdänsäure, $MoOCl_3(OH).7(?)H_2O$.

Man erhält diese Säure, wie oben angegeben, beim Abkühlen höchst concentrirter, mit Salzsäure gesättigter Lösungen von Molybdänsäure. Wir beobachteten aber ihre Abscheidung auch aus Lösungen, welche wir in der Absicht, ein Calcium-, Magnesium- oder Ammonium-Salz darzustellen, mit dem betreffenden Chlorid versetzt hatten, und zwar erhielten wir es in diesen Fällen in grösseren Krystallen als aus der reinen Molybdänsäurelösung.

Die Säure bildet flache Prismen. An der Luft zerfliesst sie in wenigen Minuten. Ueber Schwefelsäure verwittert sie langsam.

I. 0.2724 g Sbst.: 0.1118 g MoO_3, 0.3212 g AgCl. — II. 0.4094 g Sbst.: 0.1643 g MoO_3, 0.4808 g AgCl. — III. 0.7238 g Sbst.: 0.2912 g MoO_3, 0.8304 g AgCl.

$MoOCl_3(OH).7H_2O$.	Ber.	Mo 26.6,	Cl 29.4,
	Gef.	» 27.4, 26.8, 26.8,	» 29.2, 29.0, 28.4.

Mit der weiteren Untersuchung dieser halogenisirten Molybdänate sind wir noch beschäftigt, ebenso mit der Frage, ob entsprechende Wolframate existiren.

---

86. Leroy Wiley McCay und William Foster jr.: Ueber die Trisulfoxyarsensäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. Februar 1904.)

Bei der Einwirkung von Magnesiumoxyd auf in Wasser suspendirtes, frisch dargestelltes Arsenpentasulfid haben wir eine Lösung erhalten, aus der, nach dem Entfernen des gelösten Magnesiums mittels Natriumhydroxyds als Magnesiumhydroxyd, es uns gelungen ist, das tertiäre Natriumsalz der Trisulfoxyarsensäure[1]) zu isoliren.

Wir setzen einfach Alkohol zu der so bereiteten und abgekühlten Lösung hinzu, worauf das Salz bei starker Kälte sich allmählich abscheidet, und zwar in federigen Krystallen, die beim Stehenlassen in Berührung mit der Flüssigkeit in schöne, farnkrautähnliche Formen übergehen. Durch Umkrystallisiren[2]) lassen sie sich rein erhalten. Abfiltrirt, mit 50-procentigem Alkohol ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und durch Fächeln schnell getrocknet, erscheint das Salz rein weiss. Proben, die nicht ganz rein sind, haben höchstens einen Stich in's Gelbe. In Wasser aufgelöst und in der Kälte mit einigen Tropfen von Weinland's Reagens[3]) versetzt, bleibt die Lösung zunächst klar und farblos. Beim Stehenlassen bezw. beim Erhitzen wird sie gelb, und es scheidet sich Schwefelantimon aus ihr aus. Wird die verdünnte Lösung des Salzes mit Salzsäure stark angesäuert, heftig geschüttelt und sofort filtrirt, so erhält man ein klares Filtrat, welches beim Kochen sich nur schwach trübt. Macht man den Versuch mit einer gleichen Menge des Natriumdisulfoxyarsenats, in demselben Volumen Wasser aufgelöst, so wird das Filtrat beim Erhitzen rasch und stark getrübt. In beiden Fällen entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Eine mässig verdünnte Lösung des Salzes, mit einer Lösung

---

[1]) Siehe hierüber die Arbeit von Foster, Zeitschr. für anorgan. Chem. 37, 64 [1903].

[2]) Aus Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge.

[3]) Eine Lösung von 10 g Brechweinstein und 20 g Kaliumnatriumtartrat in 170 g Wasser. Zeitschr. für anorgan. Chem. 26, 327 [1901].

von Baryumchlorid versetzt, giebt allerdings einen Niederschlag, und dieser Niederschlag ist silberglänzend und flimmernd und sieht jenem von Baryumdisulfoxyarsenat täuschend ähnlich, allein er entsteht höchst langsam, viel langsamer als der Niederschlag vom Baryumsalz der Disulfoxyarsensäure. Es ist höchstwahrscheinlich Baryumtrisulfoxyarsenat. Löst man 0.03 g des Natriumdisulfoxyarsenats in 10 ccm Wasser, sowie eine gleiche Menge des Natriumtrisulfoxyarsenats in demselben Volumen Wasser auf und prüft jede Lösung mit Baryumchlorid, so entsteht beim heftigen Schütteln der beiden Proben der Niederschlag von Baryumdisulfoxyarsenat fast augenblicklich, während jener von Baryumtrisulfoxyarsenat erst träge zum Vorschein kommt. Auch ist die Menge des Trisulfoxysalzes, welches sich bei dem Versuch abscheidet, bedeutend geringer als die der Disulfoxyverbindung. Von den beiden sulfoxyarsensauren Salzen ist also das Baryumtrisulfoxyarsenat das löslichere.

Die Ausbeuten sind höchst zufriedenstellend. Bei einer Operation haben wir ein Mal nicht weniger als 30 g des Natriumsalzes erhalten.

I. Analyse des mittels Alkohols direct gewonnenen Salzes.

$Na_3AsOS_3 + 11 H_2O$.	Ber.	N 15.22,	As 16.50,	S 21.16,	H_2O 43.60.
	Gef.	» 15.58,	» 16.71,	» 20.26,	» 43.19.

II. Analyse des mittels Alkohols umkrystallisirten Salzes.

$Na_3AsOS_3 + 11 H_2O$.	Ber.	N 15.22,	As 16.50,	S 21.16,	H_2O 43.60.
	Gef.	» 15.88,	» 16.78,	» 20.70,	» 43.16.

Eine Probe der direct dargestellten Verbindung, die bei der Analyse einen Gehalt von 20.80 pCt. Schwefel zeigte, lieferte nach der ersten Umkrystallisation 21.31 pCt. und nach der zweiten 21.25 pCt. Schwefel.

Das Salz verwittert leicht im heissen Zimmer; deshalb muss man gegebenen Falls bei dem Trocknen der Krystalle möglichst schnell arbeiten.

Weiteres über die Trisulfoxyarsensäure folgt möglichst bald.

Princeton, New Yersey, 18. Januar 1904.

87. Hans Bünzly und H. Decker: Ueber einige Ammoniumverbindungen: Synthese einer Oxydihydrobase.

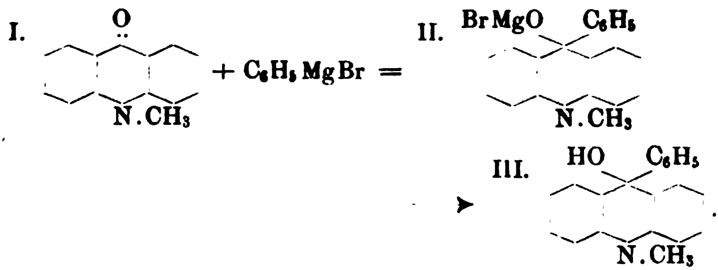
[15. Mittheilung[1]).]

(Eingegangen am 4. Februar 1904.)

Die schöne Synthese von Grignard erlaubt es, Ketone glatt in tertiäre Carbinole zu verwandeln. Es lag nahe, die *N*-alkylirten Pyridone, Chinolone und ähnliche Verbindungen, die man zweckmässig unter der Klassenbezeichnung: »Cyclaminone« zusammenfassen kann, dieser Reaction zu unterwerfen. In den Fällen, wo das *N*-alkylirte Cyclaminon aus dem Cyclammoniumhydroxyd durch Umlagerung in eine Oxydihydrobase und nachfolgende Oxydation entstanden ist, mithin die Ketogruppe zum Ringstickstoff in *o*- oder *p*-Stellung steht lässt sich durch Einwirkung von Halogenmagnesiumradicalen die Bildung von Oxydihydrobasen voraussehen, die sich von den ursprünglichen durch den Eintritt des neuen Radicals in die Stellung neben der Oxygruppe unterscheiden und demnach tertiäre Carbinole sein müssen. Mit Säuren müssten dieselben quartäre Ammoniumsalze zurückbilden, die sich von den ursprünglichen ebenfalls durch die in α- oder γ-Stellung eingeführte Alkylgruppe unterscheiden.

In der That werden Cyclaminone vom Alkyl-Pyridon-, -Chinolon-, -Isochinolon- und -Acridon-Typus von Brommagnesiumphenyl fast augenblicklich aus ihren ätherischen Lösungen in der Kälte ausgefällt[2]). Wir haben die Reaction beim *N*-Methylacridon (Formel I) näher untersucht und gefunden, dass sich die Grignard'sche Synthese in diesem Falle, wie erwartet, vollzogen hatte. Das aus dem Reactionsproduct isolirte Oxydihydromethylphenylacridin (Formel III) erwies sich als mit dem bekannten[3]) aus Phenylacridinjodmethylat identisch.

Die Synthese hatte also folgenden Verlauf genommen:



[1]) Diese Berichte 36, 2568 [1903].

[2]) Ebenso liefern Antipyrin, Acetanilid, Xanthon und Cumarin sofort Niederschläge. Ob überall dabei Grignard'sche Reaction stattfindet, wird untersucht.

[3]) Diese Berichte 35, 3069 [1902].

In der Pyridin-, Chinolin-, und Isochinolin-Reihe sind die tertiären Carbinole aus den Jodmethylaten noch nicht mit Sicherheit bekannt, und deshalb ist die Identification nicht möglich.

Experimentelles.

Als Ausgangsmaterial wurde Theeracridin benutzt.

Das Jodmethylat des Acridins ist noch nicht analysirt worden; die dunkelrothen Nadeln verlieren im Laufe der Jahre im Dunkeln, viel schneller am Licht das Jodmethyl und verwandeln sich in helle Acridinkrystalle.

0.2041 g Sbst.: 0.3949 g CO_2, 0.0694 g H_2O.

$C_{14}H_{12}NJ$. Ber. C 52.35, H 3.73.
Gef. » 52.78, » 3.81.

Das Pikrat des *N*-Methylacridiniums ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, lässt sich aber aus viel kochendem Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 191—192°.

0.1451 g Sbst.: 0.3038 g CO_2, 0.0466 g H_2O.

$C_{20}H_{14}N_4O_7$. Ber. C 56.85, H 3.31.
Gef. » 57.10, » 3.60.

Aus den *N*-Methylacridiniumsalzen wurde das *N*-Methylacridon [1]) durch alkalische Oxydation mit Ferricyankalium in quantitativer Ausbeute erhalten.

Wird eine ätherische oder benzolische Lösung von Methylacridon in eine ätherische Lösung von Bromphenylmagnesium eingetragen, so erzeugt jeder Tropfen einen weissen, käsigen Niederschlag, dem wahrscheinlich die Constitution der Formel II zukommt. Aber auch festes Methylacridon wird von der Bromphenylmagnesiumlösung angegriffen und bald zum grössten Theil in dieselbe Verbindung verwandelt. Versetzt man nun mit Wasser und schüttelt energisch um, so ist ein grosser Theil der gebildeten Base in der ätherischen Schicht enthalten und scheidet sich neben etwas Biphenyl und unangegriffenem Acridon in grossen, sich an der Luft gelb färbenden Krystallen des bekannten Oxydihydromethylphenylacridins aus. Säuert man nun vorher die ganze Reactionsmasse an, so geht die Base in Form des Phenylacridinmethyliumsalzes in die wässrige Lösung und lässt sich durch

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 45, 192. Die intermediäre Carbinolbase ist aus Petroläther krystallisirt erhalten worden und wird untersucht. O. Fischer und Demeler (diese Berichte 32, 1309 [1899]) haben offenbar übersehen, dass der richtige Schmelzpunkt des Methylacridons bereits bekannt ist: siehe Beilstein 4, 406; Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 224 [1893], Fussnote; Ann. d. Chem. 276, 47 [1893]. Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. [1893].

Bromnatrium in Form des schwer löslichen, orangefarbenen Bromides, das mit dem Phenylacridinbrommethylat identisch ist, leicht fällen. Ebenso lässt sich das charakteristische Phenylacridinjodmethylat erhalten. Es wurden zum Ueberfluss noch der Methyläther und Aethyläther der synthetischen Base durch Kochen mit den entsprechenden Alkoholen dargestellt; sie hatten die früher angegebenen Schmelzpunkte.

Das Pikrat der synthetischen Base schmilzt, in essigsaurer Lösung bereitet, bei 173°. Dasselbe Pikrat erhält man von Phenylacridin ausgehend. Es ist in Benzol und Aether sehr schwer löslich und lässt sich aus Wasser, Alkohol oder Chloroform in langen, glänzenden, flachen Nadeln krystallisiren.

0.3129 g Sbst.: 32.0 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{26}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 11.27. Gef. N 11.31.

Da sich die Methylphenylacridiniumsalze glatt in Phenylacridin verwandeln lassen, so ist hier ein Weg gegeben, vom Acridin und Acridon zu meso-substituirten Acridiniumsalzen und Acridinen zu gelangen.

Genf, Universitätslaboratorium.

88. Carl Bülow und Berthold Koch: Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Phtalylbenzoylacetons.

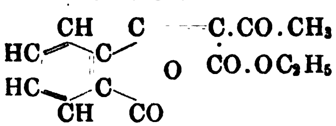
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1904.)

1883 stellten Emil Fischer und Hermann Koch[1]) aus Phtalylchlorid und Natracetessigester den Phtalylacetessigester her, »dessen Bildung im Sinne der Gleichung

$$C_6H_4.C_2O_2Cl_2 + 2\,NaC_6H_9O_3 = 2\,NaCl + C_6H_{10}O_3 + C_6H_4.C_2O_2.C_6H_8O_3$$

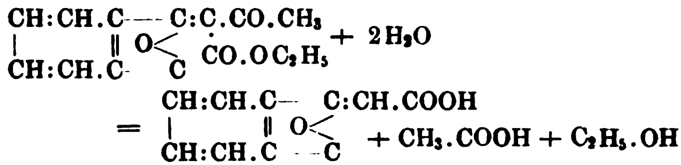
verläuft«. Die Verbindung wurde von den genannten Forschern nicht näher untersucht. 1886 wurde derselbe Körper von Carl Bülow[2]) einer eingehenderen Bearbeitung unterzogen; hierbei wurde zunächst festgestellt, dass ihm die Constitutionsformel:



[1]) E. Fischer und Koch, diese Berichte 16, 651 [1883].

[2]) Bülow, Ann. d. Chem. 236, 184 [1886.]

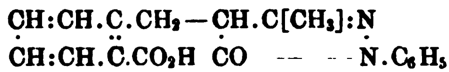
zuertheilt werden muss, wodurch man rückwärts auf die unsymmetrische Formel des Phtalylchlorids schliessen kann. Die Anwesenheit der Ketogruppe wurde durch die Bildung eines bei 236—238° schmelzenden Phenylhydrazons, und das Vorhandensein des Acetylrestes durch Abspaltung von Essigsäure, der Gleichung



gemäss, erwiesen.

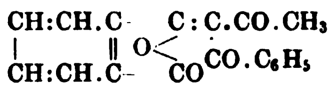
Die nach dieser Methode in ziemlich glatter Reaction gebildete Phtalessigsäure war identisch mit der von A. Michael und S. Gabriel[1]) auf anderem Wege erhaltenen.

Reducirende Mittel führen den Phtalylacetessigester in Benzylacetessigester-*o*-carbonsäure über, aus welcher durch Verseifung mittels Barythydrats die Benzylaceton-*o*-carbonsäure gewonnen werden konnte. Condensirt man die Erstere mit Phenylhydrazin, so erhält man aus dem primär entstehenden Phenylhydrazon durch secundäre Abspaltung von Alkohol eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_3N_2$, der wir heute die Constitutionsformel:



und den wissenschaftlichen Namen 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-[pyrazolon] zuertheilen müssen.

Wir haben nun neuerdings untersucht, wie sich Phtalylchlorid gegen Natriumbenzoylaceton verhält und gefunden, dass sich dabei in der Hauptreaction das Phtalylbenzoylaceton bildet, dessen Molekül dem Formelbild



entspricht.

In ihm sind zwei Ketogruppen vorhanden, denen kein labiles, »rollendes« Wasserstoffatom, wie in den freien oder den monomethylensubstituirten 1.3-Diketonen, benachbart ist; denn man gewinnt aus unserem Combinationsproduct durch Einwirkung von Hydrazinderivaten die entsprechenden Dihydrazone, während jene ja unter sonst ähn-

[1]) Michael und Gabriel, diese Berichte 14, 926 [1881].

lichen Versuchsbedingungen fast immer Pyrazolabkömmlinge liefern. Ganz im gleichen Sinne wirken Semicarbazid und Hydroxylamin auf das Phtalylbenzoylaceton. Daraus folgt, dass die beiden Wasserstoffatome des Methylens im Benzoylaceton durch den Phtalylrest ersetzt worden sind, und dass durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des Diketons das Metall direct an den Kohlenstoff getreten war.

Spaltet man das Phtalylbenzoylaceton mit Wasser auf, so entstehen glatt Phtalsäure und Benzoylaceton; nimmt man anstatt dessen überschüssiges Ammoniak, so bekommt man Phtalsäurediamid und Benzoylacetonamin.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an Phtalylbenzoylaceton gelang es uns, zwei verschiedene Reductionsstufen zu erzeugen: 1. das Phtalidylbenzoylaceton (I) und 2. die Benzoylaceton-benzyl-*o*-carbonsäure (II).

I.

$$\begin{array}{l} CH:CH.C \quad CH-CH.CO.CH_3 \\ | \qquad\qquad \| \; O< \qquad CO.C_6H_5 \\ CH:CH.C \quad CO \end{array}$$

II.

$$\begin{array}{l} CH:CH.C.CH_2 \quad CH.CO.CH_3 \\ | \qquad\qquad \| \qquad\qquad CO.C_6H_5 \\ CH:CH.C.CO_2H \end{array}$$

Da sich in diesen beiden Verbindungen im 1.3-Diketonrest nun wieder ein reactionsfähiges Wasserstoffatom befindet, so liefern sie, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, glatt Pyrazole oder Isoxazole, wenn man sie mit Hydrazinderivaten oder Hydroxylamin zusammenlegt, d. h. sie verhalten sich genau wie die monoalkylmethylensubstituirten Abkömmlinge des Acetylbenzoylmethans. Die Phtalidylverbindungen werden von verdünnter Natriumcarbonatlösung nicht aufgenommen, im Gegensatz zu denen der Benzyl-*o*-carbonsäure, die von ihr ohne alle Schwierigkeit gelöst werden. Durch diese Reactionen ist dann erwiesen, dass die Wasserstoffaddition zunächst durch Aufhebung der doppelten Bindung zwischen Phtalyl- und Benzoyl-Acetonrest erfolgte, und dass nun erst die reductive Aufspaltung der Anhydrogruppe stattfindet unter Bildung des Benzyl-*o*-carbonsäurederivates.

Experimenteller Theil.

Phtalyl-benzoyl-aceton.

In einem 2 Liter-Rundkolben, der 1 Liter absoluten Aether enthält, presst man 2.8 g Natriumdraht, fügt 20 g in Aether gelöstes Benzoylaceton hinzu und verbindet ihn mit einem Rückflusskühler. Schon durch die Reactionswärme kommt der Aether in gelindes Sieden, welches man später, durch Erwärmen auf dem Wasserbade, noch während 3 Stunden unterhält. Nach dem Erkalten giebt man den

Kolbeninhalt in ein durch Eiswasser von aussen gekühltes, grosses Becherglas und lässt unter kräftigem Turbiniren 12.5 g Phtalylchlorid, verdünnt mit der doppelten Menge Aether, langsam, tropfenweise hinzufliessen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit orange- bis dunkel-roth. Ist die Operation beendet, so stellt man das Glas noch 24 Stunden in den Eisschrank bezw. so lange, bis der Geruch nach Phtalylchlorid vollkommen verschwunden ist. Dabei setzen sich am Boden Chlornatrium, eine kleine Menge nicht angegriffenes Natriumbenzoylaceton und die bei weitem grösste Menge des neu gebildeten Phtalylbenzoylacetons ab, während die ätherische Lösung Nebenproducte in geringer Menge und das durch den Reactionsverlauf zurückgebildete freie Benzoylaceton enthält. Zum Ganzen giebt man unter Rühren das gleiche Volumen Wasser, wodurch alles Ausgeschiedene bis auf das Combinationsproduct in Lösung geht. Man trennt es durch Abnutschen, worauf es mit viel Wasser gewaschen und im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 11—11.5 g.

Das Phtalylbenzoylaceton löst sich nicht oder kaum in Wasser, Aether und Ligroïn, dagegen mehr oder weniger gut in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. Es krystallisirt aus heissem Alkohol oder siedendem Eisessig in glänzenden, weissen, durchscheinenden, hexagonalen Blättchen, die bei 175° schmelzen.

0.1416 g Sbst.: 0.3821 g CO_2, 0.0547 g H_2O.

$C_{18}H_{12}O_4$. Ber. C 74.0, H 4.1.

Gef. » 73.8, » 4.3.

Molekulargewichtsbestimmung: Sbst.: 0.1211 g, Benzol: 25.19 g.

$\varDelta$: 0.08°. Ber. M 292. Gef. M 306.5.

Phtalylbenzoylaceton-dis-[phenylhydrazon].

5 g Phtalylbenzoylaceton werden in der eben genügenden Menge siedenden Eisessigs gelöst, 4 g Phenylhydrazin hinzugegeben, die Mischung eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht und dann, nach Zusatz von 1—2 ccm Wasser, sich selber überlassen. Nach Verlauf von 8 Tagen, am besten durch Stehenlassen in der Kälte, und nachdem sich die ersten Krystalle gebildet haben, saugt man die ausgeschiedene Combination ab und krystallisirt sie zur Reinigung für die Verbrennung aus Eisessig um.

Phtalylbenzoylacetondisphenylhydrazon löst sich nicht in Wasser und Ligroïn, nur schwer in Aether, weit besser in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. Es schmilzt bei 181° und wird von reinster, concentrirter Schwefelsäure farblos aufgenommen. Diese Lösung zeigt in besonders schöner Weise die Bülow-sche Reaction.

0.1438 g Sbst.: 0.4012 g CO_2, 0.0672 g H_2O. — 0.1424 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{30}H_{24}O_2N_4$. Ber. C 76.27, H 5.1, N 11.87.
Gef. » 76.09, » 5.2, » 11.81.

Phtalylbenzoylaceton-dis-*p*-[nitrophenylhydrazon].

Zu 5 g Phtalylbenzoylaceton, gelöst in 20 ccm Eisessig, giebt man 5 g *p*-Nitrophenylhydrazin und erwärmt eine halbe Stunde unter Rückfluss zum Sieden. Dann fügt man 2 ccm Wasser hinzu, schüttelt gut durch und lässt erkalten. Dabei scheidet sich das Kuppelungsproduct in Krystallen aus, die, abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt, lange, schön ausgebildete, schwach gelblich gefärbte Nadeln bilden, die bei 243° schmelzen.

Das Phtalylbenzoylaceton-dis-[*p*-nitrophenylhydrazon] löst sich nicht oder kaum in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn, nur schwer in Essigester, besser aber in Aceton, Chloroform und Eisessig. Verdünnte Natronlauge nimmt es, namentlich beim Erwärmen mit braunrother, concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf. Zusatz von oxydirend wirkenden Mitteln verändert das Aussehen der schwefelsauren Lösung nicht, in Einklang mit den Erfahrungen, welche nach dieser Richtung über parasubstituirte Hydrazone gemacht worden sind. Säuert man die alkalische Lösung mit Essigsäure an, oder stumpft man sie durch Einleiten von Kohlendioxyd ab, so scheidet sich die gelöste Substanz unverändert wieder ab.

0.1535 g Sbst.: 0.3612 g CO_2, 0.0522 g H_2O. — 0.1282 g Sbst.: 17.9 ccm N (23.5°, 739 mm).

$C_{30}H_{20}O_6N_6$. Ber. C 64.05, H 3.91, N 14.9.
Gef. » 64.17, » 3.77, » 15.2.

Phtalylbenzoylaceton-dis-[*p*-bromphenylhydrazon].

5 g Phtalylbenzoylaceton und 6.5 g *p*-Bromphenylhydrazin werden in 30 ccm Eisessig gelöst und dann eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Man fügt 7 ccm Wasser hinzu, erhitzt nochmals zum Sieden und lässt erkalten. Das nach 24-stündigem Stehenlassen in reichlicher Menge abgeschiedene Dihydrazon wird abgesaugt, zuerst mit 50-procentiger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Phtalylbenzoylaceton-dis-[*p*-bromphenylhydrazon] löst sich nicht in Wasser, Aether und Ligroïn, wohl aber in Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessig.

Aus Letzterem für die Analyse umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in langen, gelben, flachen Nadeln, die bei 201° schmelzen. Keine Bülow'sche Reaction!

0.2028 g Sbst.: 0.4253 g CO_2, 0.0633 g H_2O. — 0.1049 g Sbst.: 8.1 ccm N (13°, 758 mm). — 0.1109 g Sbst.: 0.0666 g AgBr.

$C_{30}H_{22}O_2N_4Br_2$. Ber. C 57.14, H 3.49, N 8.9, Br 25.39.
Gef. » 57.19, » 3.47, » 9.1, » 25.51.

Phtalylbenzoylaceton-dis-[semicarbazon].

Man löst 4 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser, giebt 5 g gepulvertes und entwässertes Natriumacetat, dann 250 ccm absoluten Alkohol hinzu, erhitzt die Mischung 5 Minuten am Rückflusskühler zum Sieden und filtrirt nun vom ausgeschiedenen Kochsalz ab. Zu dieser Flüssigkeit fügt man 5 g Phtalylbenzoylaceton hinzu und kocht 6 — 8 Stunden, bezw. so lange, bis Eisenchlorid mit einer herausgenommenen Probe keine Färbung mehr giebt, verdünnt dann mit 10 ccm Wasser und lässt das Ganze 2 Tage im Eisschrank stehen. Während dieser Zeit scheidet sich das Phtalylbenzoyl-dis-[semicarbazon] krystallinisch ab.

Das Phtalylbenzoylaceton-dis-[semicarbazon] löst sich nicht oder kaum in Wasser, Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn und Essigester, besser in Alkohol und verhältnissmässig leicht in heissem Eisessig, aus dem es beim Erkalten, vor allem, wenn man vorher die Lösung mit wenig Wasser versetzte, in glänzenden, weissen Nädelchen auskrystallisirt. Sie schmelzen bei 252° und werden von concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Aetzlauge farblos aufgenommen. Uebersättigt man die alkalische Lösung eben mit Säure, so scheidet sich nach einiger Zeit das Semicarbazon wieder büschelig-krystallinisch ab.

0.1706 g Sbst.: 0.3703 g CO_2, 0.0660 g H_2O. — 0.1964 g Sbst.: 36.0 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{20}H_{18}O_4N_6$. Ber. C 59.11, H 4.43, N 20.7.
Gef. » 59.19, » 4.29, » 20.4.

Phtalylbenzoylaceton-dis-[oxim].

2.5 g salzsaures Hydroxylamin und 5.5 g entwässertes Natriumacetat werden gemeinsam in möglichst wenig Wasser gelöst und zu einer heissen Lösung von 5 g Phtalylbenzoylaceton in 100 ccm Eisessig hinzugegeben. Diese Mischung kocht man mehrere Stunden lang am Rückflusskühler, lässt dann erkalten, fügt nun in kleinen Portionen und unter tüchtigem Umschwenken gerade soviel Wasser hinzu, bis die nächsten Tropfen Trübung hervorrufen würden, und überlässt die Reactionsflüssigkeit längere Zeit sich selbst. Zuweilen früher, manchmal jedoch erst nach 8 — 10 Tagen, krystallisirt das Dioxim in glänzend weissen Blättchen aus. Behandelt man die Mutterlauge ebenso,

so kann man noch eine weitere Menge des Condensationsproductes gewinnen.

Das Phtalylbenzoylaceton-dis-[oxim] löst sich nicht in kaltem Wasser, in Ligroïn beim Erwärmen, leicht aber in siedendem Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. Es besitzt einen charakteristischen, etwas an Campher erinnernden Geruch, schmilzt bei 63° und wird von concentrirter Schwefelsäure farblos aufgenommen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridzusatz nicht charakteristisch, etwa wie diejenige der sogen. 1.3-Diketone, verändert.

0.1298 g Sbst.: 0.3198 g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.1257 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 738 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 67.1, H 4.34, N 8.7.
Gef. » 67.1, » 4.49, » 8.6.

Spaltungsproducte des Phtalylbenzoylacetons.

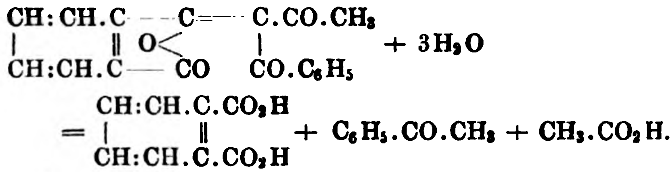
I. Aufspaltung durch Wasser.

5 g Phtalylbenzoylaceton werden in einem Literkolben zunächst 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann bei abwärts gerichtetem Kühler und mit aufgesetztem Tropftrichter 15 Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers der Destillation unterworfen. Die letzten Proben der übergehenden Flüssigkeit sollen geruch- und geschmacklos sein. Mit den Wasserdämpfen gehen, wie sich leicht erkennen lässt, ziemliche Mengen Benzoylaceton mit über. Nach Ablauf der angegebenen Zeit lässt man kein Wasser mehr zutropfen, sondern dampft die im Kolben befindliche Flüssigkeit auf etwa 50 ccm ein, filtrirt und lässt erkalten. Dabei scheidet sich Phtalsäure, die durch ihre Reactionen, durch ihren bei 213° liegenden Schmelzpunkt und die ausgezeichnete Sublimationsfähigkeit ihres Anhydrides unzweifelhaft identificirt wurde, aus.

Das stark abgekühlte Destillat wird mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, bis das suspendirte Benzoylaceton vollkommen in Lösung gegangen ist. Dann äthert man aus, trocknet die abgetrennte ätherische Flüssigkeit über Calciumchlorid und verjagt das Lösungsmittel. Dabei hinterbleibt eine geringe Menge eines schwach gefärbten Oeles, welches sich ohne weiteres durch den Geruch, dann aber auch durch Ueberführung in sein bereits von Bülow und Wagner[1]) beschriebenes, bei 183—184° schmelzendes *p*-Nitrophenylhydrazon als Acetophenon zu erkennen giebt.

[1]) Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 89 [1901].

Aus dem alkalisch-wässrigen Theil des Destillats scheidet sich, wenn man ihn mit Kohlendioxyd übersättigt, Benzoylaceton vom Schmp. 60° ab. Nach Entfernung des Ketons, Eindampfen der Lösung bis zur Trockne, Extrahiren des Salzrückstandes mit absolutem Alkohol und Verdampfen des Letzteren kann man in dem hinterbleibenden Trockenrest Essigsäure durch die Kakodylreaction nachweisen. Die Zersetzung ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



II. Aufspaltung durch alkoholisches Ammoniak.

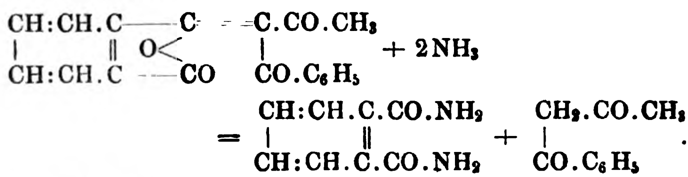
a) In der Kälte. 5 g feinst verriebenes Phtalylbenzoylaceton werden mit 300 ccm absol. Alkohol übergossen und in die von aussen durch Eiswasser gekühlte Flüssigkeit ein Strom trockenen Ammoniakgases bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei nimmt der Alkohol eine schwach grünliche Farbe (?) an. Gleichzeitig geht der allergrösste Theil des Phtalylbenzoylacetons in Lösung. Von dem ungelöst gebliebenen Theil filtrirt man ab und lässt das Filtrat zwei Tage lang im Eisschrank stehen. Während dieser Zeit scheidet sich bei 228—229° schmelzendes, schwer lösliches Phtalyldiamid in Rhomboëdern ab.

0.1610 g Sbst.: 24.8 ccm N (17°, 722 mm).

$C_8H_8O_2N_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.96.

Das Filtrat vom Diamid dampft man langsam auf dem Wasserbade bis auf etwa 70 ccm ein und giebt so viel Wasser hinzu, bis milchige Trübung auftritt. Später scheiden sich feine Nadeln ab, die, einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 60° und die Diketonreaction zeigen. Die Substanz erweist sich dadurch und durch ihre sonstigen Eigenschaften als Benzoylaceton.

Die Reaction ist also folgendermaassen zu formuliren:



b) Bei höherer Temperatur. 3 g Phtalylbenzoylaceton werden mit 30 ccm einer gesättigten, absolut-alkoholischen Ammoniaklösung

in ein Druckrohr eingeschlossen und eine Stunde lang im Schiessofen auf 120° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich Phtalyldiamid in derben Krystallen (Schmp. 228—229°) ab.

0.1285 g Sbst.: 19.4 ccm N (16°, 742 mm).

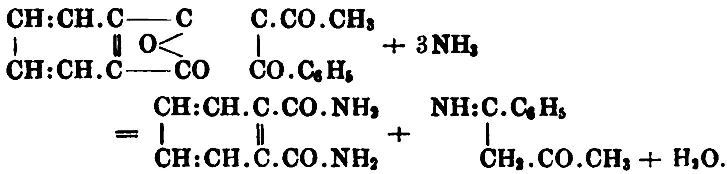
$C_8H_8O_2N_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.18.

Aus dem Filtrat wurde zunächst durch Erwärmen auf dem Wasserbade das gelöste Ammoniak vertrieben und dann bis zur bleibenden Trübung Wasser hinzugefügt. Alsbald scheidet sich das von Fischer und Bülow[1]) beschriebene Benzoylacetonamin in feinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des einmal aus Aether umkrystallisirten Präparates liegt bei 143°.

0.1011 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.7. Gef. N 8.83.

Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:



III. Aufspaltung durch wässriges Ammoniak in der Hitze.

3 g Phtalylbenzoylaceton werden zusammen mit 30 ccm wässriger, concentrirter Ammoniakflüssigkeit in ein Druckrohr eingeschlossen und eine Stunde lang im Schiessofen auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich im Rohr Krystalle abgesetzt, die, aus Aether umgelöst, in Nädelchen vom Schmp. 143° erhalten werden. Die Substanz erweist sich als Benzoylacetonamin.

0.1352 g Sbst.: 10.8 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{10}H_{11}ON$. Ber. N 8.7. Gef. N 9.0.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade längere Zeit auf etwa 50° erwärmt, um den grössten Theil des Ammoniaks zu vertreiben. Dann äthert man aus, trocknet den Auszug und verjagt das Lösungsmittel. Es hinterbleibt eine geringe Menge Acetophenon, das durch Ueberführung in sein bei 183—184° schmelzendes *p*-Nitrophenylhydrazon charakterisirt wurde.

Aus der eingedampften, wässrigen Lösung scheiden sich schliesslich Krystalle, die umgelöst bei 228—229° schmelzen, ab und sich dadurch als Phtalyldiamid kennzeichnen.

---

[1]) Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 89 [1901].

Die Zersetzung des Phtalylbenzoylacetons verläuft also zum Theil nach der unter IIb angeführten Gleichung und dann folgendermaassen weiter:

$$\begin{array}{l} NH:C.CH_3 \\ | \\ CH_2.CO.C_6H_5 \end{array} + 2\,H_2O = NH_3 + CH_3.COOH + CH_3.CO.C_6H_5.$$

Reductionsproducte des 1.5-Phtalyl-benzoyl-acetons:
Phtalidyl-benzoyl-aceton (s. Formel I auf S. 579).

Eine Lösung von 3 g Phtalylbenzoylaceton in 90 ccm Eisessig wird mit 6 g Zinkstaub versetzt und die Flüssigkeit bei aufgesetztem Kühlrohr eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Dann filtrirt man sie von ungelöstem Metall ab und lässt das Filtrat über Nacht stehen, wobei sich Zinkacetat abscheidet. Die von ihm getrennte Flüssigkeit wird mit viel Wasser versetzt, wodurch das Phtalidyl-benzoyl-aceton in amorphen Flocken abgeschieden wird. Krystallisirt man sie aus siedendem Eisessig um, so gewinnt man die genannte neue Verbindung in weissen, bei 119° schmelzenden Nädelchen. Sie löst sich nicht oder nur sehr schwer in Wasser, Aether und Ligroïn und — was besonders bemerkenswerth ist — auch nicht in verdünnter, kalter Sodalösung. Diese Eigenschaft benutzt man vortheilhaft, um das Rohpräparat von dem zweiten, etwa nebenher entstandenen Reductionsproduct, der Benzoylaceton-*o*-carbonsäure, zu befreien, die, der freien Carboxylgruppe wegen, natürlich leicht von Soda aufgenommen wird. In Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig löst sich Phtalidylbenzoylaceton.

0.1318 g Sbst.: 0.3548 g CO_2, 0.0580 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.47, H 4.7.
Gef. » 73.41, » 4.9.

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-phtalidyl-5-phenyl-[pyrazol].

5 g Phtalidylbenzoylaceton wurden in 500 ccm Eisessig gelöst, dazu 3.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin gegeben und die Flüssigkeit unter Rückfluss eine Stunde lang gekocht. Dabei scheidet sich zunächst eine hellgelb gefärbte, sehr voluminöse Masse ab, die indessen bei längerem Kochen wieder in Lösung geht. Schliesslich erhält man eine klare, braunroth gefärbte Solution, aus der sich im Verlauf einiger Tage das Pyrazol in rothbraunen Krystallen abscheidet. Es schmilzt bei 169°, löst sich nicht in Wasser, dagegen mehr oder weniger in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig. Für die Analyse wurde das Präparat aus Alkohol umkrystallisirt; Eisessig erwies sich als weniger vortheilhaft.

0.1280 g Sbst.: 0.3269 g CO_2, 0.0453 g H_2O. — 0.1134 g Sbst.: 10.8 ccm N 22°, 732 mm).

$C_{24}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 70.07, H 4.13, N 10.22.
Gef. » 70.11, » 4.02, » 10.38.

Benzoylaceton-benzyl-*o*-carbonsäure (Unsymm. *o*-Carboxy-benzyl-Benzoyl-Aceton, s. Formel II auf S. 579).

Zu einer Lösung von 3 g Phtalylbenzoylaceton in 90 ccm Eisessig fügt man überschüssigen Zinkstaub, kocht zwei Stunden lang am Rückflusskühler, filtrirt und fügt zum erkalteten Filtrat soviel Wasser, bis eben eine bleibende geringe Trübung bestehen bleibt. Lässt man das Ganze nun mehrere Tage im Eisschrank stehen, so scheidet sich die Carbonsäure in amorpher, zuweilen öliger Form ab. Man trennt sie durch Decantiren von der sauren Flüssigkeit, wäscht sie mit Wasser, nimmt sie in verdünnter Sodalösung auf, filtrirt nach der Extraction mit Aether die alkalische Lösung und fällt endlich die Benzoylaceton-benzyl-*o*-carbonsäure durch Salzsäurezusatz aus. Man krystallisirt dieses Product aus Alkohol um, wodurch man die Säure in kleinen, weissen Nädelchen erhält, die bei 136° schmelzen. Sie werden von kaltem Wasser und Ligroïn nicht aufgenommen, nur schwierig von Benzol, besser dagegen von Aceton, Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester.

0.1283 g Sbst.: 0.3438 g CO_2, 0.0660 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$. Ber. C 72.97, H 5.4.
Gef. » 73.08, » 5.7.

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-phenyl-[pyrazol].

5 g Benzoylacetonbenzyl-*o*-carbonsäure werden gemeinsam mit 3.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin und 200 ccm Eisessig eine halbe Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann lässt man halb erkalten und fügt unter tüchtigem Schwenken soviel Wasser hinzu, bis die zuletzt entstehende Trübung eben noch wieder verschwindet. Das Pyrazol krystallisirt in orangeroth gefärbten Nädelchen aus, die für die Analyse noch ein Mal aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen bei 219°, lösen sich nicht in Wasser, nur schwer in Benzol, besser in Aceton, Aether, Alkohol, Chloroform, Essigester und Eisessig und, der sauren Natur entsprechend, leicht in verdünnter Sodalösung. Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-phenyl-[pyrazol] wieder ab.

0.1569 g Sbst.: 0.4034 g CO_2, 0.0670 g H_2O. — 0.1441 g Sbst.: 13.4 ccm N (13°, 724 mm).

$C_{24}H_{19}O_4N_3$. Ber. C 69.73, H 4.84, N 10.17.
Gef. » 70.11, » 4.74, » 10.45.

3-Methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-phenyl-[isoxazol].

3.5 g entwässertes Natriumacetat werden mit 2.5 g salzsaurem Hydroxylamin und 200 ccm absolutem Alkohol zehn Minuten lang gekocht. Man filtrirt nun vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, fügt zum Filtrat 5 g Benzoylaceton-benzyl-*o*-carbonsäure und erhitzt zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt das Gemisch über Nacht stehen, wobei sich das Isoxazol in weissen, mikroskopisch kleinen, quadratischen Blättchen abscheidet, die sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Isoxazol schmilzt bei 189—190°. Es löst sich nicht in kaltem Wasser und Ligroïn, dagegen in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig, desgleichen leicht in verdünnter Sodalauge.

0.1251 g Sbst.: 0.3381 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.1642 g Sbst.: 6.8 ccm N.

$C_{18}H_{15}O_3N$. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.77.

Gef. » 73.77, » 4.98, » 4.52.

---

89. Walther Dilthey: Ueber die Einwirkung von Titantetrachlorid auf 1.3-Diketone.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Vor kurzem[1]) haben Arthur Rosenheim, Willy Loewenstamm und Ludwig Singer Einwirkungsproducte von Titantetrachlorid auf Acetylaceton und Acetessigester beschrieben, deren Eigenschaften mich vermuthen liessen, dass sie analog den von mir beschriebenen Acetylacetonaten des Siliciums von der allgemeinen Formel $Diket_3$[2]) Si Cl zusammengesetzt seien.

Aus diesem Grunde habe ich die genannten Verbindungen nachgemacht. Ihre Darstellung ist mir nach der Vorschrift ohne Schwierigkeiten gelungen, und ich habe durch Zugeben von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton zu der ätherischen Suspension des Aetheradditionsproductes von 1 Mol.-Gew. Titantetrachlorid einen rothgelben, krystallinischen Niederschlag erhalten, der bei etwa zweistündigem Kochen am Rückflusskühler unter Zurücklassen von wenig weissem Product sich löste und nach dem Erkalten und Verdunsten der filtrirten, rothen Lösung in gelbrothen Prismen wieder auskrystallisirte. Diesem Körper geben die erwähnten Autoren ihrer Analyse gemäss die Formel Ac[3]). $TiCl_3$

[1]) Diese Berichte 36, 1833 [1903].

[2]) Diket bedeutet einen 1.3-Diketonrest. [3]) Ac bedeutet $(CH_3CO)_2CH$.

$+ (C_2H_5)_2O$, nach welcher derselbe also ein Aetheradditionsproduct vorstellt. Diese Formel beruht jedoch auf einer irrthümlichen Chlorbestimmung, da der Körper ungefähr 8 pCt. Chlor weniger enthält, als die erwähnten Forscher angeben.

Die mit Aether gewaschene, vacuumtrockne Substanz wurde mit Sodalösung zerlegt und das Chlor in der filtrirten, neutralisirten Lösung mit Silbernitrat titrirt. Titan wurde durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure als TiO_2 bestimmt.

0.1684 g Sbst.: 0.0425 g TiO_2. — 0.1698 g Sbst.: 10.8 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$. — 0.2175 g Sbst.: 13.7 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

$AcTiCl_3(C_2H_5)_2O = C_9H_{17}O_3Cl_3Ti$. Ber. Ti 14.66, Cl 32.45.
$Ac_2TiCl_2 = C_{10}H_{14}O_4Cl_2Ti$. Ber. » 15.17, » 22.36.
Gef. » 15.15, » 22.55, 22.33.

Hiernach hat die Verbindung die einfache empirische Zusammensetzung Ac_2TiCl_2, wenn bewiesen werden kann, dass dieselbe ätherfrei ist. Dies gelingt nun thatsächlich leicht dadurch, dass derselbe Körper nach zwei Methoden auch ohne Anwendung von Aether erhalten werden kann.

1. Versetzt man die kalte, concentrirte Eisessiglösung von Titantetrachlorid mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetylaceton, kocht kurz auf und lässt erkalten, so scheiden sich aus der gelbrothen Lösung dicke, warzenförmige, gelbrothe Krystalle aus, die mit dem aus Aether gewonnenen Product vollkommen identisch sind.

0.1916 g Sbst.: 0.0483 g TiO_2. — 0.1866 g Sbst.: 11.7 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$. — 0.1147 g Sbst.: 7.3 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$.

$C_{10}H_{14}O_4Cl_2Ti$. Ber. Ti 15.17, Cl 22.36.
Gef. » 15.14, » 22.23, 22.56.

2. Die Chloroformlösung von Acetylaceton versetzt man so lange mit Titantetrachlorid, bis die Lösung dunkelroth geworden ist, was nach Zusatz von ca. $^1/_2$ Mol.-Gew. der Fall ist, und erwärmt auf dem Wasserbade, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Nach dem Abkühlen giebt man Ligroïn (30—50°) bis zur Trübung hinzu, filtrirt nach einiger Zeit von etwa ausgeschiedenem Oel ab und lässt die klare Lösung an einem kühlen Orte stehen. Nach einigen Tagen fallen rothe Prismen aus.

0.1667 g Sbst.: 10.7 ccm Silberlösung.

$C_{10}H_{14}O_4Cl_2Ti$. Ber. Cl 22.36. Gef. Cl 22.74.

Alle drei Verbindungen sind identisch. Je grösser die Krystalle ausgebildet sind, desto röther erscheinen sie. Ihr Strich ist rothgelb. Bei gelindem Erwärmen zersetzen sie sich, ebenfalls beim Liegen an feuchter Luft. Sie können aber, entgegen den Angaben von Rosenheim, aus wenig wasserfreiem Eisessig umkrystallisirt werden. Sie

enthalten keinen Aether und haben die empirische Zusammensetzung Ac_2TiCl_2. Daher kann man bei der Darstellung aus Aether die Ausscheidung des weissen Productes, welches offenbar auf der Anwesenheit von überschüssigem Titanchlorid beruht, vermindern, wenn man auf 1 Mol.-Gew. Chlorid 2 Mol.-Gew. Keton in Anwendung bringt (ein geringer Ueberschuss des Ersteren ist jedoch günstig).

Es bleibt nun noch zu entscheiden, ob nicht die trimolekulare Formel $[Ac_3Ti]_2TiCl_6$ einen richtigeren Ausdruck für die Verbindung bedeutet. Diese Formel wird durch folgende Beobachtung wahrscheinlich gemacht. Wie schon in den Arbeiten über Siliciumverbindungen[1]) gezeigt wurde, reagiren die Metallverbindungen der 1.3-Diketone ebenso leicht wie die freien Ketone mit Siliciumchlorid unter Bildung derselben Producte. Besonders gut eignen sich hierzu die Kupfersalze, weil das sich ausscheidende Kupferchlorid sich an den gebildeten Complex nicht addirt. Titanchlorid verhält sich ebenso.

Giebt man also zu in Chloroform gelöstem Kupferacetylaceton so lange eine verdünnte Chloroformlösung von Titanchlorid, als noch braunes Kupferchlorid sich abscheidet, und filtrirt, so hat die vorher tiefblaue Lösung eine hellgelbe Farbe angenommen, die erst auf Zusatz von mehr Chlorid in die rothe Farbe des Doppelsalzes übergeht, welches aus dieser Lösung mit Ligroïn erhalten werden kann.

Der exacte Beweis für die Anwesenheit eines Ac_3Ti-Complexes ist jedoch erst dadurch geliefert, dass es gelungen ist, aus dem rohen Product das Eisenchlorid- und aus diesem das Platinchlorid-Doppelsalz zu erhalten.

Giebt man nämlich zu einer Lösung von $[Ac_3Ti]_2TiCl_6$ in möglichst wenig heissem Eisessig so lange eine concentrirte Eisessiglösung von wasserfreiem Eisenchlorid, als die anfangs auftretende violetrothe Farbe noch verschwindet (ein Ueberschuss ist zu vermeiden), so fallen nach dem Erkalten die röthlich-gelben Nadeln des

Eisenchloriddoppelsalzes, $Ac_3TiFeCl_4$,

aus. Dieser Körper kann einfacher und in grosser Menge erhalten werden, wenn man das Keton in Eisessig mit Eisenchlorid im Ueberschuss versetzt und nun so lange Titanchlorid hinzufügt, bis die Lösung gelbroth geworden ist. Das ausgefallene Product wird aus Eisessig umkrystallisirt und in schönen, oft über centimeterlangen, rothgelben Speeren erhalten und ist mit dem vorigen identisch. Es löst sich in wenig Chloroform, Eisessig und Essigester unverändert und ist luftbeständig, kann jedoch nicht ohne Zersetzung erhitzt werden. In Wasser löst sich das Doppelsalz spielend; es erfolgt hierbei jedoch

[1]) Diese Berichte 36, 923, 1595, 3207 [1903].

sofort Abspaltung von Keton, was sich durch die momentan auftretende Färbung mit Eisenchlorid kundgiebt.

Die Chlorbestimmung wurde wie oben ausgeführt. Eisen und Titan wurden zunächst durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure als Summe der Oxyde gewogen und in der durch schmelzendes Kaliumpyrosulfat erhaltenen Lösung Eisen und Titan nach Tredwell[1]) bestimmt.

0.1973 g Sbst.: 0.0582 g $Fe_2O_3 + TiO_2$. — 0.1856 g Sbst.: 0.0547 g $Fe_2O_3 + TiO_2$. — 0.296 g Sbst.: 0.046 g TiO_2. — 0.177 g Sbst.: 3.2 ccm $^1/_{10}$-*n*. $KMnO_4$. — 0.1727 g Sbst.: 12.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$. — 0.1194 g Sbst. 8.85 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$.

$C_{15}H_{21}O_6Cl_4TiFe$.

Ber.	$Fe_2O_3 + TiO_2$	29.49,	Ti 8.86,	Fe 10.32,	Cl 26.12.
Gef.	»	29.50, 29.47,	» 9.33,	» 10.12,	» 26.07, 26.27.

Löst man das Eisensalz in möglichst wenig trocknem Essigester und giebt eine ebensolche Lösung käuflichen Platinchlorids zu (ein Ueberschuss ist zu vermeiden), so trübt sich die Flüssigkeit zunächst milchig; nach einigem Stehen krystallisiren die braungelben Prismen des

Platinchloriddoppelsalzes, $[Ac_3Ti]_2PtCl_6$,

aus. Da dieses Salz sich ohne Zersetzung nicht löst, wurde es mit Essigester gewaschen und vacuumtrocken analysirt.

0.1314 g Sbst.: 0.0428 g $TiO_2 + Pt$. — 0.1731 g Sbst.: 9.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$. — 0.1212 g Sbst.: 6.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$.

$C_{30}H_{42}O_{12}Cl_6Ti_2Pt$.	Ber.	$TiO_2 + Pt$	32.34,	Cl 19.38.
	Gef.	»	32.57,	» 19.46, 19.6.

Das Einwirkungsproduct von Titantetrachlorid auf

Acetessigester,

für welches Rosenheim, Loewenstamm und Singer die Formel

$$\begin{matrix}CH_3.CO\\C_2H_5O_2C\end{matrix}\!\!>\!C:TiCl_2 + (C_2H_5)_2O$$

aufgestellt haben, habe ich nach Vorschrift ebenfalls in grossen, besonders schönen, gelbrothen Krystallen erhalten. Die angegebene Formel ist jedoch wohl durch eine unrichtige Titanbestimmung veranlasst worden.

0.1976 g Sbst.: 0.0421 g TiO_2. — 0.1769 g Sbst.: 0.0372 g TiO_2. — 0.1246 g Sbst.: 6.7 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$. — 0.186 g Sbst.: 9.8 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$.

$C_{10}H_{18}O_4Cl_2Ti$ (Rosenheim).	Ber.	Ti 14.98,	Cl 22.12.
$C_{36}H_{54}O_{18}Cl_6Ti_3$.	»	» 12.76,	» 18.81.
	Gef.	» 12.79, 12.63,	» 19.06, 18.62.

[1]) Lehrbuch der analyt. Chem. 2. Aufl. S. 86.

Somit hat die Verbindung eine dem Acetylaceton-Reactionsproduct vollkommen analoge empirische Zusammensetzung. Wenn es nun auch bis jetzt weder gelungen ist, die Substanz auf ätherfreiem Wege zu erhalten[1]), noch ein anderes Doppelsalz derselben darzustellen[2]), so glaube ich doch, da ihre Eigenschaften denen der Acetylacetonverbindung zum Verwechseln ähnlich sind, eine analoge Doppelsalzformel $(Acet_3Ti)_2TiCl_6$ [3]) für sie annehmen zu dürfen. Damit käme die Verbindung ebenfalls in Analogie mit der von Rosenheim, Loewenstamm und Singer[4]) beschriebenen Acetessigesterverbindung von Siliciumtetrachlorid, $Acet_3SiCl, HCl$.

Ueberhaupt drängt sich lebhaft ein Vergleich mit den entsprechenden Siliciumverbindungen auf. Auch hier beim Titan finden wir die ausgesprochene Tendenz, Trisubstitutionsproducte zu bilden, und mit dem Eintritt dreier Gruppen eine wesentliche Charakteränderung des vierten Halogenatoms. Die Reactionsproducte von Titantetra-Chlorid oder -Bromid mit Dibenzoylmethan werden sich voraussichtlich noch genauer untersuchen lassen, als es mit den vorliegenden Körpern möglich war.

Sehr wahrscheinlich ist es, dass auch die Acetylacetonverbindungen des Zinns und Antimons, Ac_2SnCl_2 und $AcSbCl_4$, als trimolekular aufgefasst werden müssen.

90. Br. Pawlewski: Ueber die Beständigkeit der Anthranilsäure und einige Derivate dieser Säure.

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Der amphotere Charakter der Anthranilsäure ermöglicht eine ganze Reihe Condensationsreactionen. Hierbei reagirt entweder die eine oder die andere der charakteristischen Gruppen, NH_2 und $COOH$, der Anthranilsäure, oder auch beide zugleich. Bei den Condensationen mit derselben haben verschiedene Chemiker öfters sehr hohe, die Zer-

[1]) Lässt man die Reaction in Chloroform vor sich gehen, so entsteht zwar eine rothe Lösung, aus derselben wurde jedoch nichts Krystallinisches isolirt.

[2]) Eisen verdrängt Titan aus der Essigesterverbindung.

[3]) Acet bedeutet $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5)$.

[4]) loc. cit.

setzungstemperatur der Anthranilsäure übersteigende Temperaturen angewendet.

Die Bestimmung der Beständigkeit der Anthranilsäure wurde folgendermaassen durchgeführt: Eine bestimmte Menge (1 g) Anthranilsäure wurde 1 Stunde lang im Reagensglas bei constanter Temperatur erhitzt und das sich entwickelnde Kohlendioxyd, über Schwefelsäure getrocknet, im Kali-Apparat aufgefangen. Zum Schluss wurde zum Austreiben des Kohlendioxyds trockne, kohlensäurefreie Luft durch den Apparat geleitet und aus der Gewichtszunahme des Kali-Apparates die Menge des abgeschiedenen Kohlendioxyds (I) und daraus die Menge der zersetzten Anthranilsäure (II) berechnet. Man erhält folgende Zahlen:

t^0	I.	II.
150°	7.66 pCt.	23.9 pCt.
160°	15.32 »	47.7 »
170°	23.32 »	72.6 »
180°	24.65 »	76.8 »
190°	28.37 »	88.3 »
200°	30.88 »	96.2 »

Vollständige Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$NH_2.C_6H_4.CO_2H = C_6H_5.NH_2 + CO_2$$

verlangt = $44 \times 100/137 = 32.11$ pCt. CO_2 und erfolgt beim einstündigen Erhitzen auf 205—210°.

Wenn man also bei verschiedenen Condensationen viel höhere Temperaturen angewendet hat und dennoch Derivate der Anthranilsäure erhielt, so verdankt man es zweierlei Umständen: 1. die Aminogruppe geht leichter und schneller die Reaction ein und verhindert dadurch die Bildung von Anilin, 2. der grosse Druck im Autoclaven oder im zugeschmolzenen Rohr vermindert die Zersetzung der Anthranilsäure.

Die Reactionsfähigkeit der Anthranilsäure hat man sehr eingehend studirt. Ich gebe einige neue Condensationsreactionen in der Amidogruppe an, die meistens zu gefärbten Verbindungen führen.

N-Benzyl-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_5$, erhält man leicht beim Erhitzen bis zum Sieden einer molekularen Mischung von Anthranilsäure und Benzylchlorid in Toluollösung. Sofort nach dem Erwärmen tritt die Reaction ein, und es bildet sich eine weisse Masse. Nach einstündigem Erwärmen wurde der Ueberschuss von Toluol abdestillirt und die zurückgebliebene Masse drei Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhielt dabei dicke, unregelmässige Prismen, die bei 174—176° schmolzen.

$C_{14}H_{13}NO_2$. Ber. C 74.01, H 5.72, N 6.17.
Gef. » 73.96, » 5.96, » 6.34.

Die *N*-Benzylanthranilsäure haben schon vorher auf anderem, aber weit umständlicherem Wege A. Claus und Fr. Glyckherr[1]) erhalten. Der von mir dargestellte Körper besitzt dieselben Eigenschaften und die prächtige Fluorescenz, die von genannten Chemikern beobachtet wurden.

N-*o*-Nitrobenzyl-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$, habe ich durch zweistündiges Erwärmen bis zum Sieden der alkoholischen Lösung molekularer Mengen Anthranilsäure und *o*-Nitrobenzylchlorid erhalten. Die zuerst farblose Lösung wird am Anfang der Reaction gelb, dann am Schluss dunkler. Man setzt einen Ueberschuss Wasser zu dem Reactionsproduct hinzu, kocht auf, filtrirt und lässt erkalten. Schon nach der ersten Krystallisation erhält man kleine, goldgelbe Nadeln, die bei ca. 200° schmelzen. Nach einer zweiten Krystallisation schmelzen sie bei 205—206°.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$.	Ber.	C 61.76,	H 4.41,	N 10.29.
	Gef.	» 61.81,	» 4.56,	» 10.41.

Die betreffende Verbindung löst sich ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Chloroform, Essigsäure, leicht in Ammoniak und Alkalien, garnicht in Benzol und Ligroïn auf. In starker Schwefelsäure löst sie sich unverändert auf. Vom Wasser wurden nur Spuren derselben aufgelöst.

Durch Reduction dieser Säure und Wasserabspaltung könnte man hoffen, zu der Verbindung

$$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO-NH \diagdown \\ \diagdown NH.CH_2 \diagup \end{matrix} C_6H_4$$

zu kommen.

N-*p*-Nitrobenzyl-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.NH.CH_2.C_6H_4.NO_2$, erhält man auf dieselbe Weise, wie die obige isomere Verbindung, indem man *p*-Nitrobenzylchlorid anwendet. Die Mischung färbt sich gelb, und es scheidet sich schon in der Wärme ein fester Körper aus. Nach dreimaliger Krystallisation erhält man eine rothgelbe Masse, die beim Trocknen heller wird. Die Verbindung scheidet sich in Gestalt kleiner Kügelchen aus, die zusammengebackt sind. Sie schmilzt bei 208—210°.

$C_{14}H_{12}N_2O_4$.	Ber.	C 61.76,	H 4.41,	N 10.29.
	Gef.	» 61.67,	» 4.61,	» 10.32.

Die Ausbeute ist hier schlechter, als bei der analogen *o*-Verbindung; die Löslichkeit in den bei Letzterer genannten Lösungsmitteln ist hier geringer.

---

[1]) Diese Berichte 16, 1283 [1883].

N-o-Nitrobenzyliden-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2$, erhielt ich durch zweistündiges Kochen der alkoholischen Lösung molekularer Mengen Anthranilsäure und *o*-Nitrobenzaldehyd unter Rückfluss. Es wurde nach Beendigung der Reaction ein Ueberschuss Wasser zugesetzt, abfiltrirt und krystallisirt. Die sich ausscheidende Verbindung schmilzt bei 170—171°; nach einer zweiten Krystallisation aus Alkohol erhält man kleine, kurze, ziegelfarbige Nadeln, traubenartig zusammengebackt, die bei 165° erweichen und bei 167—168° schmelzen.

$C_{14}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.
Gef. » 61.91, » 4.00, » 10.35.

Diese nun in viel Wasser mit gelber Farbe lösliche Verbindung löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, leicht in Ammoniak und Alkalien und Salzsäure, stets gelbe Lösungen bildend. In Aether löst sie sich schwer auf, in Ligroïn garnicht.

N-m-Nitrobenzyliden-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.NO_2$, habe ich ganz analog der oberen isomeren Verbindung erhalten. Die Verbindung kann man aus Alkohol oder Essigsäure krystallisiren. Frisch dargestellt, ist der Körper gelb gefärbt; beim Trocknen wird er heller, bleibt aber stets gelblich. Schmp. 198—200°. Die Löslichkeit ist analog derjenigen der isomeren Verbindung.

$C_{14}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 62.22, H 3.70, N 10.37.
Gef. » 62.03, » 3.91, » 10.37.

N-Cinnamyliden-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.N:CH.CH:CH.C_6H_5$, erhält man sehr leicht, da die Reaction zwischen Anthranilsäure und Zimmtaldehyd schon in der Kälte vor sich geht, wobei sich das Reactionsgemisch langsam von selbst erwärmt und kanariengelb färbt. Die Masse habe ich mit Toluol übergossen und während 20 Minuten bis zum Kochen erwärmt. In der Wärme bleibt das Reactionsproduct in Lösung, beim Erkalten scheidet es sich in Form kleiner, kanariengelber Kügelchen aus. Noch zwei Mal aus heissem Toluol umkrystallisirt, bildet es goldgelbe Täfelchen, die bei 163—164° schmelzen.

$C_{16}H_{13}NO_2$. Ber. C 76.40, H 5.28, N 5.58.
Gef. » 76.35, » 5.42, » 5.68.

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich diese Säure unter Bildung einer schwarzen Masse; längere Zeit auf 110—115° erhitzt, bildet sie eine geschmolzene, rothe, glasige Masse.

N-Salicyliden-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$, erhielt ich ziemlich leicht, aber in schlechter Ausbeute, indem ich Anthranilsäure und Salicylaldehyd in der Kälte auf einander einwirken liess. Die Mischung erwärmt sich und wird roth. Dieselbe

wurde mit Toluol übergossen und noch während 15—20 Minuten bis zum Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct giebt bei der Krystallisation aus Alkohol oder Essigsäure stets zwei Körper: einen rothen und gelben. Durch mehrmaliges Auskochen des Reactionsproductes mit Wasser entfernt man zuerst die Anthranilsäure und erhält schliesslich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser eine hellrothe, mikrokrystallinische Verbindung, die bei 202—204° schmilzt.

$C_{14}H_{11}NO_3$. Ber. C 69.70, H 4.56, N 5.80.
Gef. » 69.62, » 4.84, » 5.85.

Die Säure ist ziemlich leicht löslich und giebt gelbe Lösungen.

N-Vanilliden-anthranilsäure, $HO_2C.C_6H_4.N:CH.C_6H_3(OH)^4(OCH_3)^3$, erhält man ebenfalls sehr leicht. Schon beim Zusammenreiben im Mörser färbt sich das zuerst farblose Gemisch von Anthranilsäure und Vanillin citronengelb, beim Erwärmen auf dem Wasserbade schmilzt es, nimmt pomeranzengelbe Farbe an, erstarrt und bleibt bei der Wasserbadtemperatur fest. Das Reactionsproduct wurde in Alkohol heiss gelöst und abfiltrirt. Aus der Lösung scheidet sich eine kanariengelbe Masse aus, die, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, bei 171—173° schmilzt. Um eine chemisch reine Verbindung zu erhalten, muss man diesen Körper mehrere Male mit siedendem Ligroïn und Aether auskochen. Man erhält dann eine kanariengelbe, amorphe Verbindung, die bei 172—174° schmilzt und folgende Analysenresultate ergiebt:

$C_{15}H_{13}NO_4$. Ber. C 66.42, H 4.79, N 5.16.
Gef. » 66.43, » 5.20, » 6.22.

Dieser Körper riecht nach Vanillin und verliert diese Eigenschaft auch nicht durch längeres Trocknen. Er ist ziemlich leicht löslich im siedenden Wasser; in Aether, Benzol, Chloroform löst er sich ziemlich schwer auf. Die Lösungen sind farblos; die alkalischen Lösungen werden mit der Zeit dunkelbraun. In Ligroïn löst er sich nicht.

Von den obigen Verbindungen kann man sagen, dass die Einführung zusammengesetzterer aromatischer Reste in die Amidogruppe der Anthranilsäure dem erhaltenen Körper einen chromophoren Charakter ertheilt. Dieser chromophore Charakter wird stärker, wenn alle beide Wasserstoffatome ersetzt werden, oder auch der aromatische Rest auxochrome Gruppen, wie OH, OCH_3, NO_2, enthält.

HHrn. Karol Reutt und Dr. Leon Tochtermann drücke ich für die bei dieser Arbeit geleistete Beihülfe meinen Dank aus.

91. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Dibenzalaceton und Triphenylmethan.

[IV.[1]) Mitth. aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. zu München.
(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die allgemein gebräuchliche Annahme, dass die Farbsalze der Rosanilingruppe und der einfach alkylirten Derivate salzsaure Salze von Chinonimiden sind, lässt es nothwendig erscheinen, dass bei Abspaltung von Salzsäure unter Ausschluss von Wasser entweder die Chinonimide selbst oder Umlagerungsproducte derselben entstehen. Für diese einfache Consequenz der Theorie fehlte bis jetzt jede experimentelle Grundlage, da ausser der Homolka'schen Farbbase, über deren Natur man gänzlich im Unklaren ist, keine Substanz bekannt war, welche als sauerstofffreie Base der Farbsalze angesehen werden könnte. Am Schluss der dritten Mittheilung über Dibenzalaceton und Triphenylmethan haben wir nun ein sauerstofffreies Anhydrid des *p*-Aminotriphenylcarbinols beschrieben, von welchem wir jetzt nachgewiesen haben, dass es die verdoppelte Molekularformel besitzt. Der Gedanke lag demnach nahe, dass hier ein Polymeres des Imids des Diphenylchinomethans, $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C:\langle\quad\rangle:NH$, vorliegt, und dass es durch Veränderung der Bedingungen gelingen könnte, das monomolekulare Imid darzustellen. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde das phenylirte *p*-Aminotriphenylcarbinol bereitet, da v. Bandrowski[2]) gezeigt hat, dass das phenylirte Chinonimid beständig ist, während das nicht phenylirte bisher nicht erhalten werden konnte. Die Thatsachen bestätigten diese Erwartung vollständig. Das phenylirte *p*-Aminotriphenylcarbinol lieferte unter den Umständen, wo das nicht phenylirte die farblose dimolekulare Verbindung giebt, eine bromrothe, monomolekulare Base von der Zusammensetzung der phenylirten Iminoverbindung und allen Eigenschaften, die man einem solchen Körper zuschreiben kann. Dadurch ist also für die einfach amidirte Reihe diese Forderung der Theorie erfüllt, und es bleibt nur noch übrig zu prüfen, ob dasselbe auch bei den eigentlichen Farbstoffen, wie beim Fuchsin, der Fall ist. Mit diesen Versuchen sind wir augenblicklich beschäftigt.

Die dimolekulare Anhydroverbindung des *p*-Aminotriphenylcarbinols haben wir zuerst durch die Einwirkung von Brombenzolmagnesium auf *p*-Aminobenzophenon erhalten, indem das Product mit Pikrinsäure behandelt und das Pikrat mit einer Base zersetzt wurde. Die weitere Untersuchung hat ergeben, dass die Bildung des Anhydrids der Be-

[1]) Die drei ersten Mittheilungen: Diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2774 [1903]. [2]) Monatsh. für Chemie 9, 133 [1888].

handlung mit Pikrinsäure zuzuschreiben ist. Diese anfangs auffallende Thatsache erklärt sich leicht durch den Umstand, dass alle wasserfreien Salze des Carbinols mit Basen das Anhydrid liefern. Die eigenthümliche Wirkung der Pikrinsäure ist daher nur dem Umstande zuzuschreiben, dass diese Säure besonders leicht wasserfreie Salze giebt. Da die Salzbildung des *p*-Aminotriphenylcarbinols bei dieser Reaction eine so wichtige Rolle spielt, so müssen wir etwas ausführlicher auf dieselbe eingehen und namentlich die Nomenclatur, welche noch nicht ausgebildet ist, festlegen.

Man ist jetzt gewohnt, den Alkohol in der Triphenylmethangruppe Carbinol und das entsprechende Chlorid Triphenylmethylchlorid zu nennen. Diese Bezeichnungsweise hat den Uebelstand, dass die Gruppirung um einen Mittelpunkt, wie es bei so complicirten Substanzen wünschenswerth ist, fortfällt, und wir ziehen es daher vor, die Derivate des Carbinols auch als solche zu bezeichnen und das Triphenylmethylchlorid daher Triphenylcarbinolchlorid zu nennen. *p*-Aminotriphenylcarbinol kann mit einem Molekül Salzsäure der Theorie nach zunächst ein Ammoniumsalz geben und zweitens ein dem Triphenylcarbinolchlorid entsprechendes wasserärmeres Salz, in welchem das Chlor sich am Methankohlenstoff befindet. Das Erstere wollen wir Ammoniumsalz des Carbinols nennen, das Zweite Carbinolchlorid. Nach der Theorie der chinoïden Gruppen lagert sich das Letztere in das salzsaure Chinonimid um, während Rosenstiehl die Ansicht vertritt, dass das unveränderte Carbinolchlorid der Farbstoff ist. Da es uns unmöglich war, das wasserfreie Salz in diesen beiden Formen darzustellen, und wir immer nur eine und zwar stark gefärbte Form beobachtet haben, wollen wir zunächst annehmen, dass die Theorie der chinoïden Gruppen richtig ist, und dass ein Carbinolchlorid daher nicht existirt Die Verbindung, von der wir voraussetzen, dass sie das Salz eines Chinonimids ist, wollen wir der Kürze halber das Farbsalz nennen. Wie das Fuchsin nach Rosenstiehl noch 3 Mol. Chlorwasserstoff aufnimmt, so vermag das Farbsalz des Aminotriphenylcarbinols noch ein Mol. Salzsäure zu binden unter Bildung eines farblosen Dichlorides, welches wir Chlorhydrat des Carbinolchlorides nennen wollen. Dieses Chlorhydrat verliert zunächst ein Mol. Salzsäure und geht in das Farbsalz über; entzieht man dem Farbsalz ein Mol Chlorwasserstoff, so bildet sich das dimolekulare Condensationsproduct der Farbbase, als welche wir das Chinonimid betrachten.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} C_6H_4.NH_2,\ HCl \\ OH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} C_6H_4.NH_2 \\ Cl \end{matrix}$$

salzsaures Carbinol — Carbinolchlorid

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>C:\langle\quad\rangle:NH,\ HCl \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} C_6H_4.NH_2,\ HCl \\ Cl \end{matrix}$$

Farbsalz — salzsaures Carbinolchlorid.

I. Abschnitt: Derivate des *p*-Amino-triphenylcarbinols.

Nachdem sich herausgestellt hatte, dass die Bildung des von uns beobachteten Anhydrides auf der Entstehung eines wasserfreien Pikrates beruht, sind wir zur Darstellung der Verbindungen dieser Reihe wieder zu dem Verfahren von Baeyer und Löhr[1]) zurückgekehrt, welches mit einigen Modificationen gute Resultate liefert.

Darstellung des *p*-Amino-triphenylcarbinols.

Das bei der Condensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Benzol entstehende *p*-Nitrotriphenylmethan ist seiner unerquicklichen Eigenschaften wegen schwer zu reinigen. Wir reducirten daher das Rohproduct mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol und erhielten nach entsprechender Behandlung rohes *p*-Aminotriphenylmethan, dem eine durch Umkrystallisiren nur schwer zu entfernende Verunreinigung in beträchtlicher Menge anhaftete. Die Reinigung liess sich leicht bewerkstelligen durch Destillation der rohen Base im Vacuum; sie geht hierbei unter 12 mm Druck bei 248° als farbloser Syrup über, während das Nebenproduct, welches nicht näher untersucht wurde, als glasig erstarrende Masse zurückbleibt. Durch Behandlung des Destillates mit Benzol erhält man die Substanz in grossen, farblosen Krystallen, welche bei 83.5° schmelzen und beim Liegen an der Luft unter Verlust von Krystallbenzol verwittern.

Für die Acetylverbindung des *p*-Aminotriphenylmethans liegen in der Literatur verschiedene Schmelzpunktsangaben vor; Baeyer und Löhr geben (l. c.) den Schmp. 157° an, O. Fischer und Fränkel[2]) für das aus Benzhydrol und Anilin[3]) dargestellte Präparat 168—169°, O. und G. Fischer[4]) endlich 176°. Wir haben neuerdings bei sorgfältig durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigter Substanz den Schmelzpunkt 166—167° beobachtet, wobei besonders darauf hingewiesen sei, dass auch das nach O. Fischer und Roser's Methode dargestellte Präparat eine Acetylverbindung von dem nämlichen Schmelzpunkt gab.

Zur Umwandlung des Acetyl-*p*-aminotriphenylmethans in das acetylirte Aminocarbinol wurden 50 g des Ersteren in 500 g Eisessig gelöst und die auf 75—80° erwärmte Lösung portionenweise mit einer Auflösung von 25 g Chromsäure in 25 ccm Wasser versetzt, wobei jedesmal gewartet wurde, bis die anfänglich auftretende rothe Farbe der Flüssigkeit in braungrün übergegangen war. Schliesslich wurde so lange auf ca. 80° erwärmt, bis die Lösung gelbgrüne Farbe ange-

[1]) Diese Berichte 23, 1621 [1890].
[2]) Ann. d. Chem. 241, 367 [1887].
[3]) O. Fischer und Roser, Ann. d. Chem. 206, 155 [1881].
[4]) Diese Berichte 24, 728 [1891].

nommen hatte. Das Carbinol lässt sich aus der Flüssigkeit durch allmähliches Ausspritzen leicht als Krystallpulver erhalten und wird am besten durch Krystallisation aus siedendem Xylol gereinigt.

Bei der Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Acetyl-*p*-aminotriphenylcarbinol ist darauf zu achten, dass man die Einwirkung der Säure möglichst abkürzt. Folgende Methode erwies sich als zweckmässig: 20 g der feingeriebenen Acetylverbindung wurden mit 1 L verdünnter Schwefelsäure (1:5) unter Zusatz von 120 ccm Alkohol bis zur Auflösung gekocht, was etwa 3 Stunden beansprucht. Aus der durch Filtriren von geringen Mengen Harz befreiten, rothen Flüssigkeit wurde die Base durch Natronlauge und Aufnehmen in Aether isolirt. Schichtet man nun die Aetherlösung auf $^1/_4$ L normaler Salzsäure, so beginnt nach kurzem Stehen das orangefarbige, salzsaure Salz des *p*-Aminotriphenylcarbinols auszukrystallisiren; es kann durch Wiederholung dieser Behandlung vollständig gereinigt werden. Das abgesaugte, mit Aether und verdünnter Salzsäure gewaschene Salz wird schliesslich im Vacuum über Natronkalk getrocknet. Aus den salzsauren Mutterlaugen können durch Isolirung der Base mit Alkali und Aether und abermalige Behandlung mit kleineren Mengen normaler Salzsäure weitere Quantitäten weniger reinen Salzes gewonnen werden.

Aus dem Salze endlich erhält man das Aminotriphenylcarbinol in bekannter Weise; es ist uns nicht gelungen, dasselbe in krystallisirter Form zu gewinnen, während Baeyer und Löhr angeben, die Base in Krystallwarzen erhalten zu haben.

Kapitel 1. Salze des *p*-Aminotriphenylcarbinols.

Baeyer und Löhr haben in der citirten Abhandlung nur Ammoniumsalze des Aminotriphenylcarbinols beschrieben, während die Farbsalze und die Salze mit zwei Säureresten bisher unbekannt geblieben sind. Diese Lücke soll durch das Folgende ausgefüllt werden.

Salzsaures *p*-Aminotriphenylcarbinol.

Das wie oben beschrieben dargestellte Salz bildet im reinen Zustande hellorangefarbige Blätter, weniger reine Präparate sind rothorange gefärbt. Baeyer und Löhr (l. c.) geben auf Grund einer Chlorbestimmung an, dass das Salz Krystallwasser enthalte; die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung zeigte jedoch, dass diese Angabe irrthümlich ist.

0.2408 g Sbst.: 0.6456 g CO_2, 0.1283 g H_2O.

$C_{19}H_{17}ON.HCl$. Ber. C 73.19, H 5.78.

Gef. » 73.12, » 5.92.

Die Verbindung mit einem Mol. Krystallwasser würde erfordern: C 69.20, H 6.07.

Bei dem Versuch, das salzsaure Salz durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in das Farbsalz überzuführen, begann bei 130° unter Dunklerwerden der Krystalle langsam Wasser wegzugehen; bei 150° schmolzen dieselben zu einem rothen Syrup zusammen, der wohl grösstentheils aus dem Farbsalz bestehen dürfte. Gleichzeitig tritt aber, entsprechend den Angaben von Baeyer und Löhr, tiefergreifende Zersetzung ein, da das Product sich nicht mehr vollständig in heisser, verdünnter Salzsäure auflöst.

Salzsaures *p*-Amino-triphenylcarbinol-chlorid.

Zur Darstellung dieses Salzes wurden 2 g salzsaures *p*-Aminocarbinol mit 50 g wasserfreiem Aether übergossen und mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt. Das Salz löst sich allmählich mit hellgelbrother Farbe auf, und nach einiger Zeit beginnen weisse Nadeln auszukrystallisiren, die schliesslich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Die durch Absaugen unter Abschluss der Feuchtigkeit und Waschen mit Aether von überschüssiger Salzsäure befreite Substanz stellt im reinen Zustand weisse, verfilzte Nadeln dar, die sehr feuchtigkeitsempfindlich sind und sich beim Liegen an der Luft bald unter Schmierigwerden roth färben. Infolge dieser Eigenschaft gab die Analyse der im trocknen Luftstrom vom Aether befreiten Verbindung auch nur annähernd stimmende Zahlen.

0.2135 g Sbst.: 0.5301 g CO_2, 0.1061 g H_2O. — 0.2049 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 722 mm). — 0.2171 g Sbst.: 12.35 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge. — 0.3589 g Sbst.: 20.65 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge.

$C_{19}H_{17}NCl_2$. Ber. C 69.09, H 5.15, N 4.24, Cl 21.52.
Gef. » 67.72, » 5.52, » 4.28, » 20.19, 20.48.

Uebergiesst man das Chlorid mit Alkohol, so löst es sich alsbald mit rother Farbe auf, und nach einigem Stehen der Lösung krystallisiren weisse Nadeln aus, welche nicht näher untersucht wurden, die aber ihrer Bildung und ihrem Verhalten nach das salzsaure Salz des *p*-Aminotriphenylcarbinoläthyläthers sein dürften.

Beim Erhitzen des salzsauren Aminotriphenylcarbinolchlorids im trocknen Wasserstoffstrom auf 100° verliert dasselbe 1 Mol. Chlorwasserstoff, und es bleibt ein intensiv orangerothes Pulver zurück, das sich zum Unterschied von dem gewöhnlichen salzsauren Aminotriphenylcarbinol leicht mit rother Farbe in Chloroform auflöst und beim Verdunsten des Letzteren im Vacuum als rother Syrup zurückbleibt. Bei der Titration brauchten 0.2758 g Sbst.: 9.55 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge, entsprechend einem Chlorgehalt von 12.29 pCt. (Ber. für $C_{19}H_{16}NCl$ Cl 12.10). Es liegt hier also ohne Zweifel das sauerstofffreie Farbsalz vor. Sowohl das Letztere als auch das weisse Dichlorid lassen

sich durch Behandlung mit trocknem Pyridin leicht in das polymere Anhydro-*p*-aminotriphenylcarbinol überführen.

Pikrate des *p*-Aminotriphenylcarbinols.

Das im fünften Kapitel der vorigen Mittheilung beschriebene Pikrat ist ein Salz der Farbbase. Es bildet sich leicht aus dem Carbinol beim Behandeln mit alkoholischer Pikrinsäure in der Siedehitze oder aus dem Anhydrocarbinol, wenn man dasselbe in verdünnter benzolischer Lösung mit einer Auflösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt. Es ist ausgezeichnet durch seine rothe Farbe, sowie durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol. Bei der Behandlung mit trocknem Pyridin oder beim Schütteln mit Ammoniak und Benzol geht es in das Anhydrocarbinol über.

0.2442 g Sbst.: 0.5505 g CO_2, 0.0827 g H_2O. — 0.2855 g Sbst.: 23.9 ccm N (11°, 725 mm).

$C_{19}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Ber. C 61.73, H 3.70, N 11.52.
Gef. » 61.48, » 3.76, » 11.56.

Ein von dem eben beschriebenen verschiedenes Salz, nämlich das pikrinsaure Aminotriphenylcarbinol erhält man in orangefarbigen, in Alkohol leichtlöslichen Blättchen, wenn man die Benzollösung des Aminocarbinols allmählich zu einer Auflösung von Pikrinsäure in Benzol zusetzt. Mit Pyridin behandelt, giebt dieses Pikrat das Aminocarbinol zurück. Bei der Analyse zeigte sich, dass diese Verbindung Krystallbenzol enthielt, das selbst bei wochenlangem Verweilen im Vacuum nur unvollständig entwich.

Rhodanide des *p*-Aminotriphenylcarbinols.

Versetzt man die Lösung des salzsauren *p*-Aminotriphenylcarbinols mit Rhodanammonium, oder verreibt man das Anhydrocarbinol anhaltend mit wässriger Rhodanwasserstoffsäure, so erhält man ein rothes Oel, welches vielleicht aus dem wasserfreien Rhodanid besteht, das aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Ein farbloses Doppelsalz des Rhodanids mit Salzsäure, welches wahrscheinlich die Constitution des salzsauren Aminotriphenylcarbinolrhodanids $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}{>}C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.NH_2,HCl}{SCN}$ besitzt, entsteht, wenn man folgendermaassen verfährt: 3 g salzsaures *p*-Aminotriphenylcarbinol und 3 g Rhodanammonium wurden in 40 g 90-procentigem Alkohol gelöst und die rothe, klare Lösung zu 50 g Salzsäure (1:1) zugesetzt. Eine etwa entstandene Trübung wird durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol in Lösung gebracht. Nach kurzem Stehen wird die Mischung heller, und auf Zusatz von mehr verdünnter Salzsäure be-

ginnt jetzt das salzsaure *p*-Aminotriphenylcarbinolrhodanid in farblosen Nadeln auszukrystallisiren. Die mit verdünnter Salzsäure gewaschene und im Vacuum über Natronkalk getrocknete Verbindung bildet einen aus langen Nadeln bestehenden Filz; sie ist ungleich beständiger als das oben beschriebene, analog zusammengesetzte Dichlorid; bei der Behandlung mit Pyridin geht sie, wie alle wasserfreien Salze, in das Anhydro-*p*-aminocarbinol über.

0.1774 g Sbst.: 0.4408 g CO_2, 0.0798 g H_2O. — 0.2230 g Sbst.: 0.0905 g AgCl. — 0.2235 g Sbst.: 15.4 ccm N (5°, 716 mm).

$C_{20}H_{17}N_2ClS$. Ber. C 68.09, H 4.82, N 7.94, Cl 10.07.
Gef. » 67.77, » 5.00, » 7.95, » 10.04.

Kapitel 2. Die Anhydroverbindung des *p*-Amino-triphenylcarbinols.

In der Einleitung ist angegeben worden, dass man diese Verbindung stets erhält, wenn man die sauerstofffreien Salze des *p*-Aminotriphenylcarbinols mit Basen behandelt. Man geht zu ihrer Darstellung am zweckmässigsten von dem Pikrat aus und behandelt dasselbe entweder, wie in der vorigen Abhandlung mitgetheilt wurde, mit Ammoniak und Benzol oder besser mit trocknem Pyridin. Als das Pikrat mit dem gleichen Gewicht Pyridin in einer Reibschale verrieben wurde, löste es sich zunächst mit heller Farbe auf, dann erstarrte die Masse zu hellgelben Krystallen von Pyridinpikrat. Auf Zusatz von Wasser löst sich das Letztere auf, und die Anhydroverbindung wird als weisses Pulver gefällt. Zur Befreiung von Pikrinsäure wäscht man dieses öfter mit Ammoniak und krystallisirt nach dem Trocknen mehrmals aus heissem Pyridin um. Man erhält die Substanz so als Krystallpyridinverbindung in farblosen, langen, flachen Nadeln, denen kleine Mengen einer in rhombischen Täfelchen krystallisirenden Verbindung beigemengt sind. Die letztere Substanz stellt vielleicht ein höheres Polymeres dar, möglicherweise beruht der Unterschied in der Krystallform auch nur auf einem verschiedenen Pyridingehalt.

Zur Analyse und Molekulargewichtsbestimmung wurde die Verbindung bei 160° im Wasserstoffstrom bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei sie einen Gewichtsverlust von 29.53 pCt. (in einem anderen Falle 29.77 pCt.) erlitt (berechnet für eine Verbindung $(C_{19}H_{15}N)_2 + 3\,C_5H_5N$: 31.56 pCt.).

0.2436 g Sbst.: 0.7853 g CO_2, 0.1289 g H_2O, 0.2243 g Sbst.: 0.7246 g CO_2 (nach Messinger).

$C_{19}H_{15}N$. Ber. C 88.72. H 5.84.
Gef. » 87.92, 88.10, » 5.88.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedepunktsmethode in Pyridin (Constante 26.7). 13.50 g Pyridin. — 0.0920 g Sbst.: c 0.035°. — 0.2185 g Sbst.: c 0.088°. — 0.3793 g Sbst.: c 0.123°.

$(C_{19}H_{15}N)_2$. Ber. M 514. Gef. M 520, 491, 610.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung geht unzweideutig hervor, dass die Verbindung das dimolekulare Polymere des einfachen Anhydroaminotriphenylcarbinols darstellt. Damit stehen auch ihre physikalischen Eigenschaften: Farblosigkeit, Schwerlöslichkeit, hoher Schmelzpunkt (gegen 300° unter Zersetzung), im Einklang. In chemischer Hinsicht dagegen verhält sich die Anhydroverbindung ganz, wie man es von einem monomolekularen Chinonimid erwarten konnte. Sie giebt bei der Behandlung mit trocknen Säuren, wie schon in der vorhergehenden Mittheilung erwähnt wurde, momentan die rothen, sauerstofffreien Farbsalze. Versetzt man beispielsweise eine stark verdünnte benzolische Lösung der Anhydrosubstanz mit Pikrinsäure, so bildet sich das hochrothe, in Alkohol schwerlösliche, hydroxylfreie Pikrat, woraus die Base dargestellt worden war, zurück. Mit wässrigen Säuren dagegen erhält man die wenig gefärbten Ammoniumsalze des Aminotriphenylcarbinols.

Kapitel 3. *p*-Nitrotriphenylcarbinol.

Die in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen wurden in der Hoffnung dargestellt, dass es uns gelingen würde die den Farbsalzen isomeren Formen, welche den Säurerest am Methankohlenstoffatom gebunden enthalten, darzustellen. Wir suchten dieses Ziel in der Weise zu erreichen, dass wir im *p*-Nitrophenylcarbinol das Hydroxyl durch den Rest der Rhodanwasserstoffsäure oder der Benzolsulfinsäure ersetzten und dann die Nitrogruppe zur Amino-Gruppe reducirten. Es ist uns indessen nicht geglückt, eine dem gefärbten Rhodanid bezw. benzolsulfinsauren Salz des Aminocarbinols isomere Verbindung zu isoliren, indem wir stets nichts anderes erhielten als was man beim Zusammenbringen des Aminocarbinols mit Säuren bekommt, woraus hervorgeht, dass die Valenz des Carbinolkohlenstoffs in der Aminoverbindung nicht im Stande ist, mit Säureresten esterartige Verbindungen zu geben.

Als wir für den genannten Zweck *p*-Nitrotriphenylcarbinol durch Oxydation von *p*-Nitrotriphenylmethan nach der Methode von Baeyer und Tschacher[1]) darstellen wollten, zeigte es sich, dass man auf diesem Wege zu keinem reinen Product gelangen kann. Das Rohproduct enthält zwar das gesuchte Nitrocarbinol, wie sich durch die Ueberführung in die orangefarbigen Salze des *p*-Aminocarbinols bei

[1]) Diese Berichte **23**, 1623 [1890].

der Behandlung mit Eisessig und Stanniol leicht nachweisen lässt, demselben sind aber stets beträchtliche Mengen von *p*-Nitrobenzophenon beigemengt, das durch zu weitgehende Oxydation aus dem Carbinol entsteht und welches man beim Umkrystallisiren seiner Schwerlöslichkeit wegen alsbald im reinen Zustand erhält. Die von Baeyer und Tschacher als Nitrotriphenylcarbinol beschriebene Verbindung dürfte annähernd reines *p*-Nitrobenzophenon gewesen sein. Dies geht aus dem angegebenen Schmelzpunkt hervor, welcher von demjenigen des unten beschriebenen wirklichen *p*-Nitrotriphenylcarbinols erheblich abweicht; durch diese Annahme erklärt sich auch die bisher schwerverständliche Angabe dieser Autoren, dass das vermeintliche Nitrocarbinol bei der Reduction in Amidobenzophenon übergehe.

Da hiernach die Gewinnung von *p*-Nitrotriphenylcarbinol aus dem Nitromethan mit Schwierigkeiten verknüpft war, wurde mit gutem Erfolg ein anderer Weg eingeschlagen. *p*-Nitrobenzophenon, das man aus Nitrodiphenylmethan leicht erhält, lässt sich durch Phosphorpentachlorid in *p*-Nitrobenzophenonchlorid überführen, welches durch Condensation mit Benzol vermittelst Aluminiumchlorid in das Chlorid des *p*-Nitrotriphenylcarbinols verwandelt werden kann.

p-Nitro-benzophenonchlorid.

Das für die folgenden Versuche nöthige *p*-Nitrodiphenylmethan stellten wir durch Condensation von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Benzol vermittelst Aluminiumchlorids nach der von Gabriel und Stelzner[1]) für das *o*-Nitrodiphenylmethan angebenen Methode dar, doch fanden wir es zweckmässig, weniger Aluminiumchlorid anzuwenden, da sich hierbei weniger Nebenproducte bilden. Das angewendete Mengenverhältniss war folgendes: 100 g Nitrobenzylchlorid, 400 g Benzol, 500 g Schwefelkohlenstoff, 100 g Aluminiumchlorid (Kahlbaum).

Das nach Beendigung der Reaction in gewohnter Weise isolirte Product wurde zur Entfernung theeriger Nebenproducte im Vacuum destillirt; es siedet unter 11 mm Druck um 202°. Zur Ueberführung in Nitrobenzophenon oxydirt man das Nitrodiphenylmethan mit Chromsäure in Eisessiglösung[2]), wobei man zweckmässig einen grossen Ueberschuss von Chromsäure anwendet. Wir verfuhren folgendermaassen: 80 g Nitrodiphenylmethan wurden in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst und zu der zum Sieden erhitzten Lösung 200 g 50-procentige wässrige Chromsäurelösung zugetropft. Als nach ungefähr 2-stündigem Kochen eine Probe durch Wasser alsbald krystallinisch

[1]) Diese Berichte 29, 1303 [1896].
[2]) Basler, diese Berichte 16, 2717 [1883].

gefällt wurde, isolirten wir das Product durch Wasserzusatz und reinigten es durch Krystallisation aus Eisessig.

Zur Umwandlung des Nitrobenzophenons in sein Chlorid erhitzt man dasselbe mit etwas mehr als einem Molekül Phosphorpentachlorid im Oelbade am Rückflusskühler auf 140—150°. Die Reaction ist nach ungefähr einer Stunde beendet, und der nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids im Kolben bleibende Rückstand erstarrt nach dem Erkalten leicht krystallinisch. Zur Befreiung von anhaftenden Phosphorchloriden wird die Krystallmasse in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Eiswasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium abdestillirt. Beim Krystallisiren des Rückstandes aus warmem Ligroïn erhält man das Nitrobenzophenonchlorid in schwach gelblichen rhombischen Blättern vom Schmelzpunkt 56—57°, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit Annahme von kaltem Ligroïn leicht löslich sind.

0.2074 g Sbst.: 0.4228 g CO_2, 0.0636 g H_2O. — 0.3944 g Sbst.: 0.3995 g AgCl

$C_{13}H_9O_2NCl_2$. Ber. C 55.32, H 3.19, Cl 25.18.
Gef. » 55.60, » 3.41, » 25.06.

p-Nitro-triphenylcarbinolchlorid.

100 g *p*-Nitrobenzophenonchlorid wurden in 500 g Benzol gelöst und nach Zusatz von 60 g Aluminiumchlorid (in zwei Portionen) im Oelbade erwärmt. Als nach 3—4-stündigem Sieden die Chlorwasserstoffentwickelung nachgelassen hatte, wurde die braune Benzollösung, welche noch etwas unverändertes Nitrobenzophenonchlorid enthielt, von dem auf dem Boden des Kolbens befindlichen, schweren, schwarzen Oel abgegossen, Letzteres durch Zusatz von Eis und Salzsäure zersetzt und das Product in Benzol aufgenommen. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Abdestilliren des Benzols erhält man einen schwarzen Syrup, der zu einer dunkelbraunen Krystallmasse erstarrt. Zur Reinigung reibt man das Rohproduct mit Sand zusammen und extrahirt die Mischung im Soxhlet'schen Apparat mit Ligroïn. Die reine Verbindung krystallisirt aus warmem Ligroïn in langen, fast farblosen, glänzenden Prismen vom Schmp. 92—93°; sie ist schwer löslich in kaltem Ligroïn, in den anderen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.2386 g Sbst.: 0.6177 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.3827 g Sbst.: 0.1654 g AgCl.

$C_{19}H_{14}O_2NCl$. Ber. C 70.48, H 4.33, N 10.97.
Gef. » 70.61, » 4.41, » 10.69.

p-Nitro-triphenylcarbinol.

Diese Verbindung wird aus der Vorigen erhalten, wenn man die Letztere mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge auf dem Wasser-

bade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe nach dem Aufnehmen in Aether keine Chlorreaction mehr giebt. Das Carbinol lässt sich am besten aus warmem, hochsiedendem Ligroïn krystallisiren; in den übrigen Lösungsmitteln ist es leicht löslich. Es bildet kurze Prismen vom Schmp. 97—98°.

0.2350 g Sbst.: 0.6444 g CO_2, 0.1070 g H_2O.

$C_{19}H_{15}O_3N$. Ber. C 74.75, H 4.92.

Gef. » 74.79, » 5.06.

Das *p*-Nitrotriphenylcarbinol ist durch gelinde Behandlung mit Reductionsmitteln leicht in *p*-Aminotriphenylcarbinol überführbar. Lässt man z. B. auf die Eisessiglösung des Carbinols (oder seines Chlorids) in der Kälte Stanniol einwirken, so erhält man alsbald eine orangerothe Lösung; isolirt man daraus die Base mit Natronlauge und Aether und schüttelt die Aetherlösung mit verdünnter Salzsäure, so krystallisirt bald das im ersten Kapitel beschriebene, charakteristische, salzsaure *p*-Aminotriphenylcarbinol in orangefarbigen Blättern aus.

p-Nitro-triphenylcarbinol-rhodanid.

Eine Lösung von 6 g *p*-Nitrotriphenylcarbinolchlorid in dem doppelten Gewicht Benzol wurde zu einer alkoholischen Rhodanammoniumlösung (12 g Rhodanammonium in 60 g Alkohol) zugesetzt. Die Umsetzung tritt momentan unter Abscheidung von Salmiak ein. Nach kurzem Stehen wurde mit Wasser gefällt, in Aether aufgenommen, die Aetherlösung mit Wasser gewaschen und nach dem Abdestilliren des Aethers aus heissem Alkohol krystallisirt. Die Verbindung bildet lange Nadeln vom Schmp. 114—115°; sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol oder Ligroïn, ziemlich leicht löslich in Eisessig, leicht löslich in den anderen Solventien. Da die Verbrennung nach der gewöhnlichen Methode zu niedrige Werthe für Kohlenstoff gab, wurde die Kohlenstoffbestimmung nach Messinger's Methode ausgeführt.

0.2096 g Sbst.: 0.5348 g CO_2. — 0.2531 g Sbst.: 0.0942 g H_2O. — 0.2247 g Sbst.: 16.2 ccm N (9°, 713 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2S$. Ber. C 69.36, H 4.05, N 8.09.

Gef. » 69.59, » 4.14, » 8.14.

Bei der Behandlung mit Eisessig und Stanniol ging das Rhodanid leicht mit orangerother Farbe in Lösung. Um das etwa entstandene *p*-Aminotriphenylcarbinolrhodanid nicht zu verseifen, wurde bei der Isolirung des Productes keine Natronlauge verwendet, sondern nach dem Verdünnen mit Wasser in Aether aufgenommen und der Aether durch Schütteln mit Bicarbonat von Essigsäure befreit. Der Aether enthielt lediglich Aminotriphenylcarbinol, wie durch Behandlung mit Normal-Salzsäure nachgewiesen wurde. Die Rhodangruppe war also bei der Reduction abgespalten worden.

p-Nitrotriphenylmethyl-phenylsulfon.

Diese Verbindung erhält man durch Erwärmen eines Gemisches gleicher Gewichtstheile von p-Nitrotriphenylcarbinolchlorid und benzolsulfinsaurem Natrium auf dem Wasserbade und Extraction der Masse mit Benzol.

Das Sulfon krystallisirt aus Eisessig in rhombischen Blättern, die bei 167—168° schmelzen, es ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether, Alkohol und Eisessig. Die Reduction mit Eisessig und Stanniol gab das nämliche Resultat wie bei dem entsprechenden Rhodanid.

0.2861 g Sbst.: 8.2 ccm N (6°, 720 mm).

$C_{25}H_{19}O_4NS$. Ber. N 3.26. Gef. N 3.31.

II. Abschnitt. p-Phenylaminotriphenylcarbinol (Anilidotriphenylcarbinol) und das Anhydrid desselben.

Das phenylirte p-Aminotriphenylcarbinol erhält man am bequemsten aus dem in den früheren Mittheilungen [1]) beschriebenen Mono-p-anisyldiphenylcarbinol durch Ersatz der Hydroxylgruppe gegen den Anilinrest und Behandlung des gebildeten Anisyldiphenylcarbinolanilids mit Benzoësäure. Bei dieser Methode, welche der Anilinblaudarstellung [2]) nachgebildet ist, wird der Methoxylrest unter Austritt von Holzgeist durch den Anilidorest verdrängt.

Aus den Salzen des Phenylaminocarbinols, welche schwarze Krystallpulver darstellen und, soweit sie untersucht wurden, hydroxylfrei sind, erhält man beim Behandeln mit Alkali das gesuchte monomolekulare Phenylimid in rothen, mit bromrother Farbe löslichen Krystallen. Bei der Einwirkung sehr verdünnter Säuren lagert dieses Wasser an und geht in das farblose, entsprechende Carbinol über, welches seinerseits wieder mit concentrirteren Säuren die dunkeln, hydroxylfreien Salze des Phenylimids liefert. Ein Polymeres des Phenylimids, das dem dimolekularen Anhydro-p-aminotriphenylcarbinol entspräche, konnten wir nicht beobachten.

Diphenyl-p-anisyl-carbinol-anilid,

$$\begin{matrix} CH_3O.C_6H_4 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} > C.NH.C_6H_5.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzt man das in der vorigen Mittheilung [3]) beschriebene Chlorid des Diphenylanisylcarbinols

[1]) Diese Berichte 35, 3027 [1902]; 36, 2789 [1903].

[2]) Vergl. auch die Ueberführung des Tri-p-anisylcarbinols in Anilinblau in der zweiten Mittheilung: Diese Berichte 35, 3030 [1902].

[3]) Diese Berichte 36, 2789 [1903].

in Benzollösung mit einem Ueberschuss von trocknem Anilin, giebt nach kurzem Stehen Soda zu und entfernt das Benzol, sowie das überschüssige Anilin durch Behandlung mit Wasserdampf. Der glasig erstarrte Rückstand wird nach dem Uebergiessen mit Aether bald krystallinisch und kann durch wiederholtes Krystallisiren aus diesem Lösungsmittel in warzenförmig verwachsenen Täfelchen erhalten werden. Schmp. 138—139°. Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Ligroïn, leichter in Aether, leicht löslich in den anderen Lösungsmitteln. Durch Behandlung mit Eisessig und anderen organischen Säuren wird sie unter Abspaltung von Holzgeist in das Phenylimid des Diphenylchinomethans umgelagert. Mineralsäuren spalten den Anilinrest unter Rückbildung von Diphenylanisylcarbinol ab.

0.4642 g Sbst.: 16.0 ccm N (12°, 721 mm).

$C_{26}H_{23}ON$. Ber. N 3.84. Gef. N 3.89.

Phenylimid des 7.7-Diphenylchinomethans,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C : \langle \quad \rangle : N . C_6H_5 .$$

Die Umwandelung des eben beschriebenen Anilids in das Phenylimid des Diphenylchinomethans gelingt am besten mit Hülfe von Benzoësäure. 1 Mol.-Gew. Anilid wird mit $^1/_3$ Mol.-Gew. Benzoësäure gemischt und das Gemenge nach der Verflüssigung durch etwas Benzol 20 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Die rothe Masse löst man hierauf, um etwa unverändert gebliebenes Anilid zu zerstören, in wenig Eisessig, giebt verdünnte Salzsäure bis zur beginnenden Trübung hinzu und lässt $^1/_2$ Stunde stehen. Das nach entsprechender Behandlung durch Ausdampfen von Spuren Anilin befreite Product verwandelt man zur Reinigung in das Pikrat, indem man die heisse Benzollösung mit einer 10-proc. benzolischen Auflösung von 1 Mol.-Gew. Pikrinsäure versetzt. Das Pikrat scheidet sich aus der rothen Lösung allmählich in schwarzvioletten, flachen Nadeln ab, die nach dem Absaugen mit Benzol gewaschen werden. Zur weiteren Reinigung empfiehlt sich die Ueberführung in das Sulfat. Man übergiesst zu diesem Zwecke das Pikrat mit Aether, schüttelt bis zur vollständigen Entfernung der Pikrinsäure mit immer neuen Mengen verdünntem Ammoniak aus, destillirt die braunrothe Aetherlösung ab, löst den Rückstand in wenig Eisessig, versetzt die Lösung bis zur bleibenden Trübung mit verdünnter Schwefelsäure und überschichtet sie mit Aether. Durch Reiben der Gefässwandung kann das zuerst ölig ausgeschiedene Salz in Krystalle verwandelt werden, die sich bei portionenweisem Zusatz von mehr Schwefelsäure noch erheblich vermehren. Aus dem in schwarzen Nadeln krystallisirenden Sulfat endlich erhält man das Phenylimid durch kurzes Schütteln mit Aether und Ammoniak. Die

rothe, mit Kaliumcarbonat getrocknete, auf dem Wasserbade concentrirte Aetherlösung lässt dasselbe in rothen, zu Warzen vereinigten, schiefwinkligen Prismen auskrystallisiren. In der Mutterlauge bleibt öliges *p*-Anilidotriphenylcarbinol gelöst, das sich aus dem Phenylimid bei Gegenwart von Wasser stets bildet. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der nochmals aus reinem Aether krystallisirten und im Vacuum getrockneten Substanz beweisen, dass hier wirklich das monomolekulare, phenylirte Imid des Diphenylchinomethans vorliegt.

0.2019 g Sbst.: 0.6642 g CO_2, 0.1067 g H_2O. — 0.2469 g Sbst.: 9.5 ccm N (13.5°, 719 mm).

$C_{25}H_{19}N$. Ber. C 90.09, H 5.71, N 4.20.
Gef. » 89.72, » 5.87, » 4.30.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzollösung nach der Siedepunktsmethode: Benzol: 9.39 g. — 0.0990 g Sbst.: c 0.082°. — 0.2094 g Sbst.: c 0.170°. — 0.3672 g Sbst.: c 0.303°. — 0.5128 g Sbst.: c 0.428°.

$C_{25}H_{19}N$. Ber. M 333. Gef. M 335, 342, 337, 333.

Das Phenylimid des Diphenylchinomethans schmilzt nicht ganz scharf bei 133—138°, in indifferenten Lösungsmitteln löst es sich mit bromrother Farbe, leicht in Benzol und Chloroform, schwieriger in Aether und Ligroïn, von Eisessig wird es mit rubinrother Farbe aufgenommen. Alkohole lösen es mit rother Farbe, die Lösung wird aber allmählich farblos, indem sich Aether des Anilidotriphenylcarbinols unter Alkoholanlagerung bilden. Besonders leicht erfolgt diese Umwandelung bei Anwendung von Holzgeist. Anilin giebt augenblicklich ein farbloses Additionsproduct. Ebenso lagert sich Wasser unter Bildung des Anilidotriphenylcarbinols an, allmählich in neutraler Lösung, rasch dagegen bei Anwesenheit geringer Mengen von Säure. Eine mit etwas Wasser versetzte Pyridinlösung des Imids braucht beispielsweise bis zur Entfärbung etwa 24 Stunden; giebt man dagegen eine Spur Salzsäure oder selbst Pikrinsäure hinzu, so verschwindet die rothe Farbe fast augenblicklich. Durch Zinkstaub und Eisessig wird das Imid leicht reducirt, mit Natriumbisulfit giebt es ein krystallisirtes, farbloses, sulfonsaures Salz. Zur Darstellung des Letzteren versetzt man die Eisessiglösung des Phenylimids mit Natriumbisulfit bis zur Entfärbung, übersättigt die Lösung mit Natronlauge, wäscht das ausgefällte Oel mit Aether, löst es in wenig Alkohol und giebt zu der alkoholischen Lösung Natronlauge bis zur beginnenden Trübung. Beim Stehenlassen krystallisirt jetzt das Salz in langen, haarfeinen Nadeln aus, die sich auf Zusatz von mehr Natronlauge noch vermehren. Das Salz lässt sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, in wässriger Lösung zersetzt es sich allmählich unter Violettwerden.

Mit Säuren giebt das Phenylimid dieselben Salze zurück, aus denen es dargestellt ist.

p-Anilido-triphenylcarbinol.

Diese Verbindung konnte bisher nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden; sie lässt sich aus dem Phenylimid am leichtesten darstellen, wenn man dessen Aetherlösung mit Wasser schüttelt, das eine Spur Salzsäure enthält. Es ist dann nach wenigen Minuten vollständige Entfärbung eingetreten, und der Aether hinterlässt beim Verdunsten einen farblosen Syrup, der mit Säuren wieder in die dunklen Salze des Phenylimids verwandelt werden kann, der also durchaus das Verhalten der Carbinole der Triphenylmethanfarbstoffe zeigt. Bemerkenswerth ist, dass die Umwandelung des Carbinols in das Phenylimid durch blosses Erhitzen nicht erfolgt, indem bei 100^0 keine Veränderung, bei höherer Temperatur aber tiefergehende Zersetzung eintritt.

Pikrat des Diphenylchinomethan-phenylimids.

Das wie oben angegeben dargestellte Pikrat enthält $^1/_2$ Molekül Krystallbenzol, welches beim Erhitzen auf 120^0 im Wasserstoffstrom allmählich entweicht. Die Analyse des getrockneten Salzes stimmte auf die Formel des hydroxylfreien Farbsalzes.

0.2072 g Sbst.: 0.5142 g CO_2, 0.0796 g H_2O. — 0.2562 g Sbst.: 21.3 ccm N (9^0, 722 mm). — 0.8370 g Sbst.: 0.0573 g Gewichtsverlust beim Trocknen.

$C_{31}H_{22}O_7N_4 + {}^1/_2 C_6H_6$. Ber. C 67.89, H 4.16, N 9.32, C_6H_6 6.49.
Gef. » 67.68, » 4.27, » 9.51, » 6.85.

Analyse des getrockneten Salzes: 0.2392 g Sbst.: 0.5796 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.2261 g Sbst.: 20.2 ccm N (10^0, 716 mm).

$C_{31}H_{22}O_7N_4$. Ber. C 66.19, H 3.91, N 9.96.
Gef. » 66.08, » 3.98, » 10.09.

Chlorhydrat des Diphenylchinomethan-phenylimids.

Das Phenylimid und das Anilidotriphenylcarbinol lösen sich in verdünnter Salzsäure, die mit Aether gesättigt ist, leicht mit blutrother Farbe auf. Beim Verdunsten des Aethers kommt das salzsaure Salz zunächst als Oel heraus. Impft man die Lösung aber rechtzeitig mit vorher dargestelltem krystallisirtem Salz, so bekommt man das Chlorhydrat direct in dunklen Blättchen, die in ätherfreier Salzsäure sehr schwerlöslich sind. Zur Analyse wurde die lufttrockne Verbindung anhaltend im Wasserstoffstrom auf 90^0 erwärmt, wobei ausser Krystallwasser Chlorwasserstoff entwich. Dies, sowie die Analysenzahlen der getrockneten Substanz, welche nur annähernd auf die Formel eines Monochlorids stimmen, lassen vermuthen, dass der

Verbindung kleine Mengen eines Dichlorides beigemengt waren. Jedenfalls aber ist das Salz sauerstofffrei; bei der Behandlung mit Ammoniak und Aether giebt es wie die übrigen Salze das Phenylimid.

0.2566 g Sbst.: 0.7559 g CO_2, 0.1295 g H_2O. — 0.2481 g Sbst.: 8.9 ccm N (13°, 717 mm). — 0.2177 g Sbst.: 6.1 ccm $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge.

$C_{25}H_{20}NCl$. Ber. C 81.19, H 5.41, N 3.79, Cl 9.61.
Gef. » 80.84, » 5.61, » 4.01, » 9.95.

p-Anilido-triphenylcarbinol-methyläther.

Als das Phenylimid in der zehnfachen Menge Holzgeist gelöst wurde, war die Lösung nach wenigen Stunden entfärbt, und das Additionsproduct krystallisirte in farblosen Tafeln heraus, welche nach dem Trocknen im Vacuum analysirt wurden.

0.2272 g Sbst.: 0.7104 g CO_2, 0.1306 g H_2O. — 0.2469 g Sbst.: 8.6 ccm N (10°, 719 mm).

$C_{26}H_{23}ON$. Ber. C 85.48, H 6.30, N 3.84.
Gef. » 85.28, » 6.39, » 3.95.

Die Verbindung schmilzt bei 127°; sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Aether, schwieriger in kaltem Holzgeist. Bei der Behandlung mit Säuren, selbst mit Eisessig, wird sie leicht unter Regenerirung von Salzen des Phenylimids verseift.

---

92. C. Harries und Paul Reichard: Ueber eine neue Darstellungsweise der Aminoaldehyde.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die Ozon-Oxydationsmethode[1]) lässt sich mit Vortheil zur Darstellung der bisher so schwer zugänglichen, höchst empfindlichen Aminoaldehyde verwenden, wenn man als Ausgangsmaterial die ungesättigten Amine benutzt.

Oxydation von Allylamin.

Zunächst haben wir das Allylamin in den Kreis der Untersuchung gezogen. Für diese Oxydation ergaben sich nach früheren Erfahrungen drei Gesichtspunkte:

[1]) C. Harries, diese Berichte 36, 1933, 2998, 3001, 3658 [1903]. Eine theoretische Erörterung über die Wirkungsweise des Ozons wird alsbald folgen, nachdem jetzt eine Reihe der peroxydartigen Zwischenproducte isolirt sind; die früher gegebene Interpretation erleidet dadurch eine wesentliche Modification.

1. Einwirkung von Ozon auf freies Allylamin ohne Verdünnungsmittel.
2. Einwirkung von Ozon auf freies Allylamin in wässriger Lösung.
3. Einwirkung von Ozon auf salzsaures Allylamin in wässeriger Lösung.

Wir haben bereits alle drei Einwirkungsarten untersucht, genauer indessen nur die Letzte verfolgt.

Ueber zwei verschiedene Aminoacetaldehyde.

Leitet man in eine wässrige Lösung von Allylaminchlorhydrat Ozon ein, so bemerkt man nach kurzer Zeit, dass dieselbe stark Fehling'sche Lösung reducirt — ein Zeichen, dass die Aldehydspaltung vor sich gegangen ist; daneben lässt sich Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Die Reaction erfolgt folgendermaassen:

$$CH_2:CH.CH_2.NH_2, HCl + O_3 + H_2O$$
$$\longrightarrow CH_2O + OCH.CH_2.NH_2, HCl + H_2O_2.$$

5 g Allylamin in 15 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, sind nach $2^1/_2$ Stunden vollständig oxydirt. Die klare Flüssigkeit wird nunmehr m Vacuum bei 35° eingedampft, wobei das Wasserstoffsuperoxyd und auch durch die Gegenwart der Salzsäure aller Formaldehyd in den Vorlauf übergetrieben wird. Es hinterbleibt ein dicker, öliger, bei vorsichtigem Arbeiten farbloser Rückstand: das Chlorhydrat des Aminoacetaldehyds. Dasselbe konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Nimmt man dieses dicke Oel in wenig Wasser auf und versetzt es mit Platinchlorid, so krystallisirt sofort ein hellgelber Brei von schönen zerschlissenen Tafeln heraus. Dieselben ergaben bei der Analyse folgende Resultate:

0.2018 g Sbst.: 0.0751 Pt. — 0.2141 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 758 mm).

$(CHO.CH_2.NH_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 36.91, N 5.32.

Gef. » 36.68, » 5.19.

Daraus geht hervor, dass hier ein normales Platinat des Aminoacetaldehyds vorliegt.

Nun hat Emil Fischer[1]) früher bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über den Aminoacetaldehyd gezeigt, dass diese Verbindung, wenn man sie aus dem Aminoacetal durch Verseifen mit Salzsäure in Freiheit setzt, kein schwer lösliches Platinat in wässriger Lösung liefert. Nimmt man aber das ölige Chlorhydrat in Alkohol oder Methylalkohol auf, so krystallisiren Platinate, welche die Elemente des Aethylalkohols oder Methylalkohols enthalten:

$$(CHO.CH_2.NH_2, HCl)_2PtCl_4 + 2CH_3.CH_2.OH \text{ und}$$
$$(CHO.CH_2.NH_2, HCl)_2PtCl_4 + 2CH_3.OH.$$

1) E. Fischer, diese Berichte 26, 92 [1893].

Es sind also Platinate von Halbacetalen des Aminoacetaldehyds. $CH_2(NH_2)CH(OH)(OC_2H_5)$. Um zu prüfen, ob sich der von uns gewonnene Aminoaldehyd analog verhielt, nahmen wir das ölige Chlorhydrat ebenfalls in Alkohol auf und fügten zu der alkoholischen Lösung Platinchlorid. Zu unserem Erstaunen zeigte sich aber bei der Analyse, dass das so gewonnene, in dreieckigen Prismen krystallisirende Doppelsalz nicht identisch mit dem Fischer'schen alkoholhaltigen Platinat war, sondern genau so wie die aus der wässrigen Lösung gewonnene Verbindung, also normal, zusammengesetzt war.

Aus diesem Grunde erschien es wünschenswerth, den Aminoacetaldehyd nach dem Fischer'schen Verfahren aus Aminoacetal [1]) darzustellen, um die beiden Verbindungen verschiedener Herkunft genauer mit einander zu vergleichen. Dabei hat sich Folgendes herausgestellt:

Fügt man zu einer concentrirten Lösung des Aminoacetaldehydchlorhydrats, nach E. Fischer bereitet, Platinchlorid, so erhält man keine Abscheidung eines Platinats unter Umständen, wo man bei dem unsrigen sicher eine solche erreichen würde.

Verdunstet man dann aber die mit überschüssigem Platinchlorid versetzte, wässrige Lösung des Aminoacetaldehyds von Fischer im Vacuumexsiccator, so bildet sich als Rückstand ein festes, wenn auch nur undeutlich krystallinisches Platinat. Zur Reinigung wurde dasselbe mit wenig Alkohol gewaschen; bei der Analyse zeigte es sich, dass nach dieser Methode ebenfalls eine normal zusammengesetzte, alkoholfreie Platindoppelverbindung gewonnen werden kann.

0.2511 g Sbst.: 0.0939 g Pt. — 0.1410 g Sbst: 6.5 ccm N (22°, 763 mm).

$(CHO.CH_2.NH_2, HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 36.91, N 5.32.

Gef. » 37.41, » 5.27.

Nun sind die beiden Platinate mit einander verglichen worden; hierbei haben wir beobachtet, dass sie verschiedene Löslichkeit und verschiedene Schmelzpunkte besitzen. Das nach der Ozonmethode gewonnene Platinat schmilzt bei ca. 185° unter Zersetzung, das aus dem Aminoacetal bei 125°; bis über 185° erhitzt, zersetzt es sich nicht. Die Löslichkeit beider Salze liess sich nicht genau bestimmen, da sie beide von kaltem Wasser sehr schwer aufgenommen werden und sich dabei allmählich zersetzen. In siedendem Wasser rasch erhitzt, lösen sie sich beide unzersetzt; das Platinat aus dem Aminoacetal ist aber schwerer löslich als dasjenige aus dem Allylamin. Die Krystallform ist sehr verschieden: das Letztere krystallisirt in glänzenden Blättchen, während das erstere aus wenig heissem Wasser in kleinen undeutlichen Prismen oder Täfelchen herauskommt.

[1]) Das Aminoacetal verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Fritsch aus Marburg.

Hiernach liegen also zwei deutlich verschiedene Platinate isomerer Zusammensetzung vor. Die Ursache der Isomerie könnte man auf zweierlei Ursachen zurückführen. Aus der Formel des Aminoacetaldehyds lassen sich zwei mit einander tautomere Formen ableiten, diejenige des wahren Aldehyds und die der Oxymethylenverbindung:

$$NH_2.CH_2.CHO \text{ und } H_2N.CH:CH.OH.$$

Aus der leichten Additionsfähigkeit für Alkohol könnte hervorgehen, dass der Körper aus Aminoacetal die Oxymethylenverbindung ist. Andererseits ist es natürlich auch möglich, dass der eine Aldehyd mono-, der andere di-molekular ist. Letzteres dürfte wohl der Aldehyd aus Aminoacetal sein, weil seine Bereitung weniger glatt ist. Indessen spricht seine Darstellungsweise, Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Stehenlassen mit rauchender Salzsäure in der Kälte, eher für eine Depolymerisation. Denn Formaldehyd wird z. B. durch Eindampfen mit Salzsäure in monomolekularen Zustand übergeführt, also depolymerisirt. Wenn wirklich hier zwei Isomere in der oben formulirten Weise vorliegen sollten, so wäre damit der erste Fall dafür erbracht, dass Aldehyd- und Oxymethylen-Gruppe nicht identisch sind. Die Untersuchung wird in diesem Sinne fortgeführt werden.

Bei der Oxydation von freiem Allylamin in wässriger Lösung entsteht ebenfalls Aminoacetaldehyd; bisher ist es aber nicht gelungen, ihn daraus rein zu isoliren; beim Eindampfen der Lösung im Vacuum entsteht ein dunkles, nach Pyrazin riechendes Oel.

Bei der Einwirkung von Ozon auf freies Allylamin ohne Lösungsmittel unter starker Kühlung bildet sich ein dickes, gelbes Oel, anscheinend eine peroxydartige Verbindung.

Das α-Aminopropionaldehyd-chlorhydrat kann auf analogem Wege aus Phenylaminobuten-chlorhydrat,

$$C_6H_5.CH:CH.CH(NH_2.HCl).CH_3 + O_3 + H_2O$$
$$\rightarrow C_6H_5.CHO + OCH.CH(NH_2.HCl).CH_3 + H_2O_2,$$

welches der Eine von uns kürzlich in Gemeinschaft mit de Osa[1]) beschrieben hat, in wässriger Lösung gewonnen werden. Beim Eindampfen der oxydirten, vom abgeschiedenen Benzaldehyd befreiten Lösung hinterbleibt ein gelber, stark Fehling'sche Lösung reducirender Syrup, der nach kurzer Zeit in langen Nadeln zum Chlorhydrat des α-Aminopropionaldehyds erstarrt. Es ist wahrscheinlich, dass sich nach diesem Verfahren eine Reihe noch nicht bekannter Aminoaldehyde[2]) bereiten lassen wird.

[1]) Harries und de Osa, diese Berichte 36, 3002 [1903].

[2]) Vergl. Wohl, diese Berichte 34, 1914 [1901].

93. S. F. Acree: Ueber die Reduction des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]
(Eingegangen am 30. Januar 1904.)

Bei der Fortsetzung meiner Arbeiten erschien es mir wünschenswerth, über eine Methode zu verfügen, welche eine leichte Reduction des Triphenylcarbinols und seiner Homologen zu den entsprechenden Triphenylmethanen gestattete. Ullmann und Borsum[1]) haben den Versuch gemacht, Triphenylcarbinol und Triphenylchlormethan mit Hülfe von Zink bezw. Zinnchlorür und Salzsäure zu Triphenylmethan zu reduciren, erhielten aber ausschliesslich Hexaphenyläthan. Gomberg[2]) stellte dann fest, dass unter den von Ullmann und Borsum innegehaltenen Bedingungen Triphenylcarbinol zunächst in Triphenylchlormethan umgewandelt wird, welches dann in Hexaphenyläthan übergeht. Wahrscheinlich spaltet das Zinnchlorür hierbei aus 2 Mol. Triphenylchlormethan 2 Atome Chlor heraus, und die so entstandenen beiden »Triphenylmethyl«-Gruppen schliessen sich alsbald zum Hexaphenyläthan zusammen.

Ich habe nunmehr gefunden, dass die in Rede stehenden tertiären Carbinole, wie auch das Triphenylbrommethan sich sehr leicht und mit vortrefflicher Ausbeute zu den entsprechenden Methanderivaten reduciren lassen, wenn man sie in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelt. Von Letzterer dürfen hierbei immer nur kleine Mengen auf ein Mal hinzugefügt werden.

Ich hoffe, dass sich diese Reaction auch zur Reduction weiterer Carbinole und ähnlicher Verbindungen wird verwerthen lassen.

Experimentelles.

Triphenylmethan.

In eine am Rückflusskühler siedende Lösung von 1.5 g Triphenylcarbinol in 40 ccm Alkohol wurden 15 g Zinnschwamm eingetragen und die berechnete Menge Salzsäure dann in der Weise hinzugegeben, dass in regelmässigen Zwischenräumen nur wenige Tropfen auf ein Mal einflossen. Nachdem die Lösung farblos geworden war, wurde das Kochen noch einige Zeit (im Ganzen ungefähr 4 Stdn.) fortgesetzt; dann wurde die alkoholische Lösung abgegossen und der Rückstand ein Mal mit heissem Alkohol extrahirt. Hierauf wurden die heissen Lösungen vermischt, filtrirt und mit Wasser verdünnt.

[1]) Diese Berichte 35, 2878 [1902]. [2]) Diese Berichte 36, 376 [1903].

Hierbei schieden sich 1.2 g nahezu reines Triphenylmethan ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der Kohlenwasserstoff bei 91—92°, und dieser Schmelzpunkt änderte sich nicht, als die Probe mit Kahlbaum'schem Triphenylmethan vermischt wurde.

Neben dem Triphenylmethan hatte sich in geringer Menge eine in Alkohol schwer lösliche Substanz gebildet, die um 225° schmolz und wahrscheinlich Hexaphenyläthan war.

2 g Triphenylbrommethan wurden, in 75 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser gelöst, mit 20 g Zinn ungefähr 5 Stdn. gekocht. Im Verlaufe dieser Zeit wurden 30 ccm concentrirter Salzsäure in kleinen Antheilen hinzugefügt. Als die Lösung dann über Nacht stehen blieb, schied sich 1 g reines Triphenylmethan ab, und als das Filtrat von diesen Krystallen mit Wasser vermischt wurde, fielen noch 0.45 g des gleichen Kohlenwasserstoffes vom Schmp. 90—92° aus. Die ersterwähnte Krystallisation schmolz scharf bei 92°. Durch Zumischen einer anderen Probe reinen Triphenylmethans wurde dieser Schmelzpunkt nicht erniedrigt.

Da die theoretische Ausbeute an Triphenylmethan aus 2 g Triphenylbrommethan 1.51 g beträgt und bei diesem Versuch 1 + 0.45 g des Kohlenwasserstoffes erhalten wurden, ist die Ausbeute als quantitativ zu bezeichnen.

0.1514 g Sbst.: 0.5160 g CO_2, 0.0900 g H_2O.

$C_{19}H_{16}$. Ber. C 93.38, H 6.62.

Gef. » 92.96, » 6.60.

Diphenyl-α-naphtyl-methan, $(C_6H_5)_2CH.C_{10}H_7$.

Durch Reduction von Diphenyl-α-naphtyl-carbinol[1]) unter den in den beiden voranstehend beschriebenen Versuchen innegehaltenen Bedingungen lässt sich sehr reines Diphenyl-α-naphtyl-methan[2]) in nahezu theoretischer Menge gewinnen. Das ein Mal aus Alkohol umkrystallisirte Product zeigte den Schmp. 150° und rief beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure keine Färbung hervor.

0.1517 g Sbst.: 0.5229 g CO_2, 0.0826 g H_2O.

$C_{23}H_{18}$. Ber. C 93.81, H 6.19.

Gef. » 94.00, » 6.05.

---

[1]) Acree, Amer. chem. Journ. 29, 602.

[2]) Lehne, diese Berichte 13, 358 [1880]; Hemilian, diese Berichte 13, 678 [1880].

94. S. F. Acree: Ueber die Darstellung von Phenylurazol aus α-Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid.

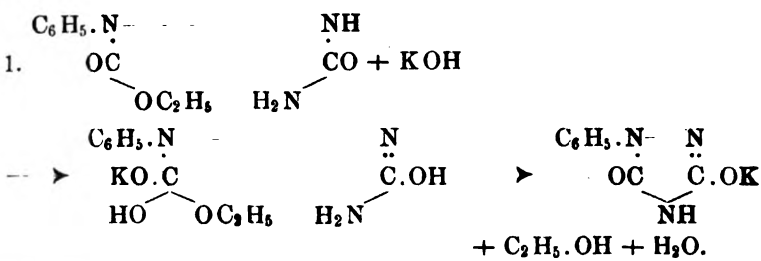
[Vorläufige Mittheilung aus der Universität von Utah.]

(Eingegangen am 4. Februar 1904.)

Wird α-Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid, $C_2H_5O_2C.N(C_6H_5).NH.CO.NH_2$, in absolutem Alkohol mit Natriumäthylat behandelt, so condensirt sich dieser Ester unter Abspaltung von Alkohol zu Phenylurazol, das in Form seines Natriumsalzes ausfällt. Dieser Vorgang ist ganz analog den bereits bekannten Condensationen mittels Natriumalkoholat, die von Michael[1]), Bailey[2]) und vielen Anderen beschrieben worden sind. Andererseits hat Acree[3]) gezeigt, dass, wenn α-Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in wässriger Lösung erhitzt wird, nach dem Zufügen von Salzsäure sich Phenylurazol in nahezu quantitativer Menge abscheidet. Die Reactionen, welche sich bei dieser Bildungsweise des Phenylurazols abspielen, sind ganz verschieden von denen bei der Condensation mit Natriumäthylat; doch war es wahrscheinlich, dass sie in ihrem Verlauf einen der beiden folgenden Wege einschlagen würden:

1. Das Alkali veranlasst die Condensation des Esters unter Verlust von Alkohol und Wasser zu dem Alkalisalz des Phenylurazols, aus welchem dann Säuren das Phenylurazol freimachen. Die verschiedenen Methoden, nach welchen eine derartige Condensation eintreten könnte, sollen hier nicht discutirt werden, da für keine derselben irgend welche experimentellen Anhaltspunkte vorliegen.

2. Das Alkali wirkt lediglich verseifend auf den Ester und bildet das Alkalisalz des α-Carboxy-phenyl-semicarbazids. Sobald die Lösung dann angesäuert wird, verliert die primär in Freiheit gesetzte Phenylsemicarbazid-α-carbonsäure sofort spontan 1 Mol. Wasser und geht in Phenylurazol über:



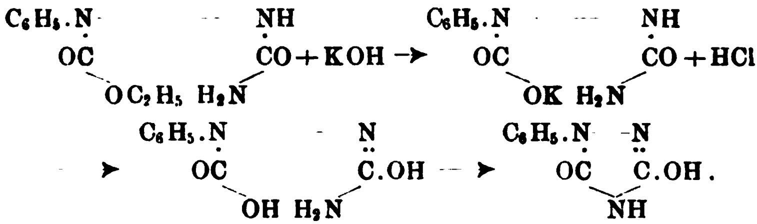
---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 456.

[2]) Amer. chem. Journ. 28, 386.

[3]) Diese Berichte 36, 3145 [1903] und frühere Mittheilungen.

2.



Keine dieser beiden Formelreihen ist ohne Analogie; doch erschien es bei dem weiteren Ausbau der Urazolchemie sehr wünschenswerth, den wirklichen Verlauf dieser Reactionen definitiv festzustellen.

Das erste Schema dürfte den Condensationen mit Natriumäthylat entsprechen; das zweite ist analog der Bildung von Isatin durch Erhitzen von Isatosäure[1]). Rupe[2]) hat angenommen, dass, wenn α-Carbäthoxyphenyl-semicarbazid in Alkali gelöst wird, sich der Ester unter Verlust von Alkohol zum Phenylurazol condensirt. Busch[3]) vertritt in seinen eleganten, zum Theil in Gemeinschaft mit seinen Schülern veröffentlichten Arbeiten über Urazole und Urazine die Ansicht, dass, wenn man 1-Carbäthoxy-2-phenyl-4-alkyl-semicarbazide oder 1-Carbäthoxy-2-phenyl-5 alkyl-carbazide in Alkalien löst, diese Ester durch das Alkali zu dem entsprechenden Urazol oder Urazin condensirt werden. Andererseits hat Acree[4]) darauf hingewiesen, dass die zweite der obigen Formelreihen die grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Das Problem hat sich inzwischen durch die Isolirung und genauere Untersuchung der bei der Einwirkung von Alkalien auf 1-Phenyl-α-carbäthoxy-semicarbazid und seine Homologen entstehenden Salze und deren Vergleich mit den entsprechenden Salzen, welche sich beim Neutralisiren der zugehörigen Urazole mit den gleichen Alkalien bilden, lösen lassen. Die so gewonnenen Salze erwiesen sich in jedem einzelnen Fall als von einander verschieden. Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Kalihydrat auf α-Carbäthoxyphenyl-semicarbazid erhält man phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Kalium und nicht die Kaliumverbindung des Phenylurazols, und umgekehrt ergiebt die Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd auf Phenylurazol Phenylurazolkalium und nicht

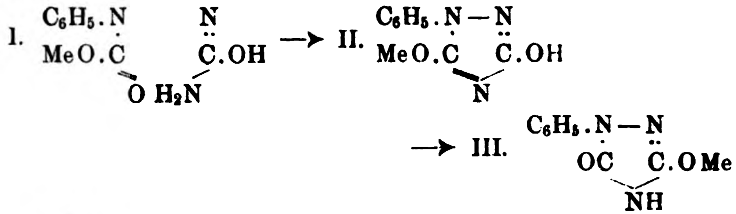
[1]) Erdmann, Journ. für prakt. Chem. 24, 13; Beilstein's Handbuch der organ. Chem. 2, 1601.

[2]) Diese Berichte 32, 12 [1899].

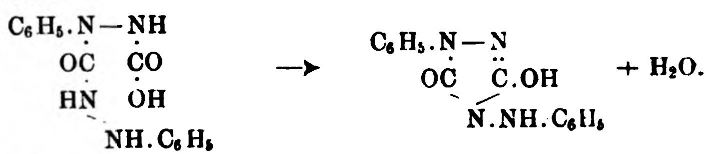
[3]) Diese Berichte 33, 455 [1900]; 34, 2311 [1901]; Busch und Grohmann, diese Berichte 34, 2320 [1901]; Busch und Heinrichs, diese Berichte 34, 2331 [1901].

[4]) Acree, diese Berichte 36, 3145 [1903].

phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Kalium. Durch Umsetzung dieser Kaliumsalze mit Silbernitrat lassen sich die entsprechenden Silberverbindungen gewinnen. α-Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid bildet sich bei der Einwirkung von Aethyljodid auf phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Silber, während Phenylurazolsilber mit Aethyljodid 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon liefert [1]). Die Salze der Phenylsemicarbazid-α-carbonsäure verlieren beim Erhitzen Wasser und gehen in Phenylurazolsalze über. Ob die so entstandenen Salze [2]) die Formel II, oder in Folge einer Umlagerung Formel III besitzen, ist noch nicht ermittelt. Die Darstellung eines sich von Formel II ableitenden, stabilen Silbersalzes wäre sehr erwünscht.



Es könnte auffällig erscheinen, dass α-Carboxy-phenyl-semicarbazid spontan 1 Mol. Wasser abspalten und in Phenylurazol übergehen sollte; doch erklärt sich diese Condensation ganz ungezwungen mit der bekannten Leichtigkeit, mit welcher derartige Verbindungen fünfgliedrige Ringe schliessen, sowie mit der grösseren Beständigkeit, welche derartige Systeme im Gegensatz zu den Sechsringen besitzen. Von Busch [3]), wie auch von Acree [4]) ist gezeigt worden, dass aus solchen 1-Carbäthoxy-2-phenyl-semicarbaziden, bei denen die Möglichkeit zur Bildung eines fünf- oder eines sechs-gliedrigen Ringes gegeben ist, vorzugsweise fünf-gliedrige, cyclische Systeme erhalten werden:



Busch [5]) wies ferner nach, dass 1-Carbäthoxy-2-phenyl-4.5-dibenzylcarbazid, bei welchem nur die Bildung eines Sechsringes möglich ist, die gewünschte Condensation nur schwierig erleidet. Er hat des weiteren vor kurzem [6]) gezeigt, dass 1-Phenyl-1-essigsäureester-

[1]) Acree, diese Berichte 36, 3146 [1903].
[2]) Vergl. Acree, diese Berichte 36, 3140 [1903].
[3]) Diese Berichte 34, 2311 [1901]. [4]) Amer. chem. Journ. 27, 121.
[5]) Diese Berichte 34, 2311 [1901]. [6]) Diese Berichte 36, 3877 [1901].

4-alkyl-semicarbazide bei Gegenwart von Natriumalkoholat nur ungern den sechsgliedrigen Triazinring schliessen, welcher seinerseits auch wieder leicht aufzuspalten ist.

Es ist demnach klar, dass wässrige Alkalien α-Carbäthoxy-phenylsemicarbazide nicht zu den entsprechenden Urazolen condensiren können, sondern die Ester lediglich verseifen. Der Urazolring ist ferner so stabil, dass Alkalien in molekularer Menge ihn nicht zu öffnen vermögen und ausschliesslich salzbildend einwirken.

Experimentelles.

Phenyl-semicarbazid-α-carbonsaures Kalium, $C_6H_5.N(COOK).NH.CO.NH_2$.

Wird α-Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid in wässriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd und einem Tropfen Phenolphtaleïn so lange erhitzt, bis die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist, so erhält man beim Eindampfen einen Rückstand, welcher aus der in der Ueberschrift genannten Kaliumverbindung besteht. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether erscheint das Salz rein weiss. Bei der Behandlung mit Salzsäure in stark gekühlter, wässriger Lösung liefert es ausschliesslich reines Phenylurazol. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Kaliumsalzes fällt die entsprechende Silberverbindung aus. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Kaliumsalz 1 Mol. Wasser und geht in Phenylurazolkalium (Formel II oder III) über, aus welchem Salzsäure reines Phenylurazol abscheidet.

0.2598 g Sbst. (3 Stdn. auf 120—150° erhitzt): 0.0215 g H_2O. — 0.1586 g getr. Sbst.: 0.0640 g K_2SO_4.

$C_8H_8O_3N_3K$. Ber. H_2O 7.72. Gef. H_2O 8.24.
$C_8H_6O_2N_3K$. Ber. K 18.18. Gef. K 18.12.

Phenylurazol-kalium.

Phenylurazol wurde genau mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd titrirt und die Lösung wie im voranstehend beschriebenen Versuch zur Trockne verdampft. Dann wurde das Salz mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuum getrocknet. Es enthält kein Krystallwasser. Beim Behandeln der wässrigen Lösung mit Salzsäure entsteht ausschliesslich reines Phenylurazol; Silbernitrat fällt Phenylurazolsilber.

1.3554 g Sbst. (3 Stdn. auf 140° erhitzt): 0.0075 g H_2O. — 0.1560 g getr. Sbst.: 6.45 ccm 0.1125-*n*. Salzsäure (Indicator: Methylorange).

$C_8H_6O_2N_3K$. Ber. K 18.18. Gef. K 18.21.

Phenylsemicarbazid-α-carbonsaures Silber.

Wird eine Lösung von phenylsemicarbazid-α-carbonsaurem Kalium mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrat titrirt, so fällt das entsprechende Silbersalz aus. Wird die Lösung hierbei gut geschüttelt, so ist der Niederschlag körnig. Das auf einer Thonplatte im Vacuumexsiccator gut getrocknete Salz lieferte bei der Behandlung mit Aethyljodid α-Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid, das wie ein auf anderem Wege dargestelltes Präparat bei 172° schmolz. Durch Erhitzen auf 150° verlor das Silbersalz 1 Mol. Wasser und ging in Phenylurazolsilber über.

Sowohl das ursprüngliche (I) wie das bei 150° getrocknete Salz (II) wurde analysirt.

I. 0.1532 g Sbst.: 0.0557 g Ag. — II. 0.2084 g Sbst.: 0.0801 g Ag.

$C_8H_8O_3N_3Ag$. Ber. Ag 35.72. Gef. Ag 36.36.

$C_8H_6O_2N_3Ag$. Ber. Ag 38.00. Gef. Ag 38.44.

Phenylurazol-silber[1]).

Dieses Salz scheidet sich krystallinisch ab, wenn man unter gutem Umrühren 1 Mol.-Gew. Silbernitrat in die wässrige Lösung von Phenylurazolkalium einträgt. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether ist das Product rein weiss und sehr gut haltbar. Mit Aethyljodid setzt es sich unter Bildung von 1-Phenyl-3-äthoxy-5-triazolon um; Krystallwasser enthält es nicht.

0.2143 g Sbst.: 0.0816 g Ag.

$C_8H_6O_2N_3Ag$. Ber. Ag 38.00. Gef. Ag 38.08.

Phenylthiosemicarbazid-α-carbonsaures Kalium.

α-Carbäthoxyphenylthiosemicarbazid wurde mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd behandelt, ein Tropfen Phenolphtaleïnlösung hinzugefügt und das Gemisch erwärmt, bis die rothe Farbe verschwunden war. Hierauf wurde in einer Platinschale zur Trockne verdampft, pulverisirt und an der Luft getrocknet. Im Vacuumexsiccator gab das Salz 2 Mol. Krystallwasser ab. Bei der Umsetzung mit Silbernitrat fällt das entsprechende Silbersalz aus. Durch Erhitzen auf 150° verliert das Kaliumsalz Wasser und liefert Phenylthiourazolkalium. Das Metall kann in den beiden Kaliumsalzen nicht quantitativ bestimmt werden durch Titration mit einer Salzsäure von bekanntem Gehalt unter Verwendung von Methylorange als Indicator. Wird das Kaliumsalz mit Salzsäure behandelt, so fällt Phenylthiourazol aus.

[1]) Vergl. Acree, loc. cit.

1.1760 g Sbst. verloren, 48 Stdn. im Vacuum getrocknet, 0.1540 g H_2O. — 0.1026 g Sbst. (exsiccatortrocken): 0.0357 g K_2SO_4. — 0.1661 g Sbst. verloren bei 135° 0.0118 g H_2O. — 0.1518 g Sbst. (bei 135° getrockn.): 0.0583 g K_2SO_4.

$C_8H_8O_2N_3SK + 2H_2O$. Ber. H_2O 12.63. Gef. H_2O 13.10.

$C_8H_8O_2N_3SK$. Ber. K 15.70, H_2O 7.22.
Gef. » 15.62, » 7.10.

$C_8H_6ON_3SK$. Ber. K 16.92. Gef. K 17.24.

1-Phenyl-3-thiourazol-kalium.

Das 1-Phenyl-3-thiourazol lässt sich unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indicator sehr scharf mit 1 Mol. Gew. Kaliumhydroxyd titriren, ohne dass hierbei der Urazolring von dem Alkali unter Bildung von phenylthiosemicarbazid-α-carbonsaurem Kalium gesprengt wird. Als Beweis, dass die gewonnene Lösung nur 1 Phenyl-3-thiourazolkalium enthält, darf die Thatsache gelten, dass man durch Zufügen von Methyljodid und Alkohol nach kurzem Kochen der Mischung am Rückflusskühler in quantitativer Ausbeute 1-Phenyl-3-methylthio-5-triazolon erhält.

Unter meiner Leitung[1]) hat Hr. W. C. Mc Rae nachgewiesen, dass eine $^n/_{10}$-Lösung dieses Kalium- oder des analogen Natrium-Salzes sich völlig scharf und quantitativ mit $^n/_{10}$-Jodlösung titriren lässt, wobei man Stärke als Indicator benutzen kann. Das Kaliumsalz kann an Stelle von Thiosulfat auch bei verschiedenen anderen Reactionen zur Ermittelung des in Freiheit gesetzten Jodes verwendet werden. So hat Hr. Mc Rae u. a. gefunden, dass in einer Mischung von Phenyl-3-thiourazol und Phenylurazol der Gehalt an Phenylthiourazol quantitativ durch Titration mit $^n/_{10}$-Jodlösung festgestellt werden kann. Diese Untersuchung soll noch fortgeführt und ihr Ergebniss später veröffentlicht werden.

Fügt man Silbernitrat zu einer Lösung von 1-Phenyl 3-thiourazolkalium, so fällt das entsprechende Silbersalz in sehr reinem Zustande aus. Säuren scheiden aus den Lösungen des Kaliumsalzes reines Phenylthiourazol ab.

1.000 g Phenylthiourazol erforderte 5.16 ccm *n*.-Kali (Indicator: Phenolphtaleïn); ber. 5.18 ccm. — 1.000 g Phenylthiourazol lieferte 1.3850 g vacuumtrocknes Kaliumsalz, das beim Erhitzen auf 100—110° 0.1884 g Wasser verlor und 1.1966 g wasserfreies Salz hinterliess; ber. 1.1977 g Kaliumsalz.

$C_8H_6ON_3SK + 2H_2O$. Ber. H_2O 13.60. Gef. H_2O 13.48.

---

[1]) Acree, diese Berichte 36, 3152 [1903].

1-Phenyl-4-methyl-thiosemicarbazid-α-carbonsaures Natrium, $C_6H_5.N(COONa).NH.CS.NH.CH_3$.

α-Carbäthoxy-1-phenyl-4-methyl-thiosemicarbazid wurde, analog wie in den voranstehenden Versuchen beschrieben, in wässriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd behandelt. Dann wurde die Lösung zur Trockne verdampft, das hinterbleibende Salz gut mit Alkohol und Aether gewaschen und im Vacuumexsiccator getrocknet. Unter der Einwirkung von Salzsäure entsteht aus ihm reines 1-Phenyl-4-methyl-thiourazol. Beim Erhitzen auf 130° spaltet sich 1 Mol. Wasser ab, und es bleibt 1 Phenyl-4-methyl-triazolyl-3-mercaptannatrium zurück, welches nothwendigerweise eine der Formel III entsprechende Constitution besitzen muss und beim Behandeln mit Säuren 1-Phenyl-4-methyl-3-thiourazol[1]) liefert.

0.2180 g Sbst. verloren bei 130° 0.0154 g H_2O. — 0.2219 g Sbst.: 0.0666 g Na_2SO_4.

$C_9H_{10}O_2N_3SNa$. Ber. H_2O 7.29, Na 9.32.
Gef. » 7.06, » 9.72.

Silbersalz des 1-Phenyl-4-methyl-triazolyl-3-mercaptans.

Wird 1-Phenyl-4-methyl-3-thiourazol mit 1 Mol.-Gew. Alkali behandelt und die Lösung dann unter gutem Umrühren mit 1 Mol.-Gew. Silbernitrat vermischt, so fällt das erwartete Silbersalz in krystallinischer Form aus. Es wurde auf der Thonplatte getrocknet und enthielt kein Krystallwasser.

0.1096 g Sbst.: 0.0379 g Ag. — 0.1044 g Sbst.: 0.0357 g Ag.

$C_9H_8ON_3SAg$. Ber. Ag 34.35. Gef. Ag 34.58, 34.20.

Einwirkung von Natriumäthylat auf α-Carbäthoxy-phenyl-semicarbazid.

Der Versuch wurde aus dem Grunde unternommen, um zu prüfen, ob bei dieser Reaction Phenylurazol entsteht. Dies ist in der That der Fall. Der Ester wurde in absolutem Alkohol mit 1 Mol.-Gew. Natriumalkoholat ½ Stde. gekocht; hierbei schied sich eine Natriumverbindung als weisser Niederschlag aus. Das mit Alkohol gewaschene und im Exsiccator getrocknete Product erwies sich als Gemisch ungefähr gleicher Theile Phenylurazolnatrium und Phenylurazoldinatrium. Durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Salzsäure wurde reines Phenylurazol gewonnen. Die wässrige Lösung des Salzgemisches reagirt alkalisch; ihr Gehalt an Dinatriumverbin-

[1]) vergl. Acree, diese Berichte 36, 3154 [1903].

dung kann durch Titration mit Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphtaleïn als Indicator ermittelt werden.

0.1558 g Sbst.: 10 ccm 0.1125-*n*. Salzsäure (Indicator: Methylorange).

$C_8H_6O_2N_3Na$. Ber. Na 11.50.
$C_8H_5O_2N_3Na_2$. Ber. Na 20.70. Gef. Na 16.61.

Universität von Utah, Salt Lake City, 20. Januar 1904.

95. S. F. Acree: Ueber α-Naphtyl-magnesiumbromid.

[Vorläufige Mitth. aus dem I. Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Februar 1904.)

In Gemeinschaft mit Nef[1]) habe ich[2]) gezeigt, dass Phenyl- und α-Naphtyl-Natrium sich sehr leicht mit Ketonen, Estern und Kohlendioxyd umsetzen, wobei Carbinole, Ketone und Säuren entstehen. Im Zusammenhange mit anderen Versuchen sind dann diese Natriumverbindungen, wie auch die entsprechenden, nach Grignard dargestellten Arylmagnesiumbromide für die Bereitung anderer Carbinole verwendet worden:

$$C_6H_5.Na + (C_6H_5)_2CO \rightarrow (C_6H_5)_3C.ONa;$$

$$C_6H_5.Na + CO_2 = C_6H_5.COONa.$$

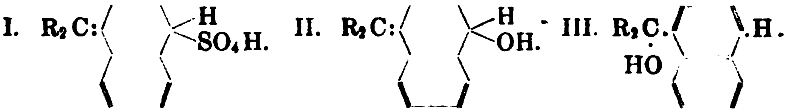
Ich habe nun gefunden, dass α-Bromnaphtalin sich sehr leicht mit Magnesium verbindet, wobei in praktisch quantitativer Ausbeute α-Naphtyl-magnesiumbromid entsteht. Diese Substanz eignet sich ganz hervorragend zu Reactionen der soeben skizzirten Art. Sie verbindet sich sehr leicht mit Kohlendioxyd, Ketonen, Benzoylchlorid, Ameisensäureester, Benzaldehyd, Benzil und anderen Substanzen ähnlicher Art. Mit Michler's Keton liefert sie das entsprechende Carbinol[3]), das in saurer Lösung eine tief grüne Färbung besitzt.

Besondere Beachtung scheint mir folgendes Verhalten gewisser, die α-Naphtylgruppe enthaltender Carbinole zu verdienen: Wenn man eine nur geringe Menge Diphenyl-α-naphtyl-, Methyl-phenyl-α-naphtyl- oder Phenyl α-naphtyl-Carbinol in concentrirten Säuren aufnimmt, so färben sich die Lösungen sehr intensiv. Dass diese Färbung nicht auf eine Oxydation des Carbinols zu einem chinonartigen Körper zurückzuführen ist, folgt mit Wahrscheinlichkeit aus der Thatsache, dass auf Zusatz von Wasser die Lösungen sich wieder entfärben, wobei das Carbinol nahezu quantitativ wieder ausfällt, und

[1]) Ann. d. Chem. 308, 281, 291. [2]) Amer. chem. Journ. 29, 588.
[3]) Vergl. Sachs und Ehrlich, diese Berichte 36, 4297 [1903].

zwar unverändert im Aussehen und im Schmelzpunkt. Im Vergleich zu den bei den α-Naphtylderivaten beobachteten Färbungen erscheint die von Triphenylcarbinol in concentrirter Schwefelsäure hervorgerufene Färbung sehr unbedeutend. Die Farbenreactionen der α-Naphtylcarbinole sind kaum analog denjenigen, welche die Benzilsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).COOH$, in concentrirter Schwefelsäure hervorruft, denn die Benzilsäure zersetzt sich hierbei.

Vermuthlich lässt sich die in Frage stehende, interessante Erscheinung am besten so erklären, dass man mit Kehrmann[1]) eine Art (*o*- oder *p*-)chinonähnlicher Formel für die sich bildenden Salze (I) annimmt. Ein Salz der Formel I würde nämlich wahrscheinlich von Wasser hydrolysirt werden unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindung II, die sich dann alsbald in die gewöhnliche Carbinol-



form (III) umlagern würde, genau so wie sich die gefärbte Ammoniumhydrat-ähnliche Base des Krystallviolets in Krystallviolet-Leukohydrat, d. h. Hexamethyltriaminotriphenylcarbinol, umlagert:

$$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:C_6H_4:N(CH_3)_2.OH \longrightarrow [(CH_3)_2N.C_6H_4]_3C.OH.$$

Die Thatsache, dass die den oben erwähnten α-Naphtylcarbinolen entsprechenden Methanderivate mit concentrirter Schwefelsäure keine Färbung geben, lässt die Aehnlichkeit dieser Carbinole mit Verbindungen wie das Pararosanilin und die Krystallvioletbase[2]) noch deutlicher zu Tage treten.

Das Verhalten der oben erwähnten Körper, wie auch dasjenige des β-Naphtylmagnesiumbromids und anderer Naphtalinderivate soll noch eingehender untersucht werden.

Experimentelles.

α-Naphtyl-magnesiumbromid.

Wird α-Bromnaphtalin in einer kleinen Menge absoluten Aethers gelöst und mit Magnesiumband und einer Spur Jod oder besser einigen Tropfen Jodmethyl[3]) gekocht, so geht das Metall bald in Lösung. Die Bildung des α-Naphtyl-magnesiumbromids erfolgt mithin ebenso leicht wie diejenige des entsprechenden Phenylderivates. Beim Abkühlen der Aetherlösung scheidet sich das α-Naphtyl-magnesiumbro-

[1]) Kehrmann und Wentzel, diese Berichte 34, 3815 [1901].

[2]) Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278 [1900].

[3]) Sachs und Ehrlich, l. c.

mid hübsch krystallisirt aus. Eine Probe desselben war bei 280° noch nicht geschmolzen, spaltete aber eine gefärbte Flüssigkeit ab, welche in den oberen Theil des Schmelzpunktsröhrchens hineindestillirte.

Synthese der α-Naphtoësäure aus α-Naphtyl-magnesiumbromid und Kohlensäure.

Beim Einleiten von gut getrocknetem Kohlendioxyd in eine kalte ätherische Lösung von α-Naphtyl-magnesiumbromid wird das Gas sehr leicht absorbirt. Wird die Lösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure eingegossen, das Gemisch im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt und die ätherische Schicht dann mit einem Alkali extrahirt, so erhält man beim Ansäuern in nahezu quantitativer Ausbeute α-Naphtoësäure. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus 25-procentigem Alkohol ist das Product leicht völlig rein zu gewinnen (Schmp. 159—160°). Die Aetherlösung enthält eine kleine Menge Naphtalin, aber anscheinend kein α-Dinaphtyl. Als der Aether abdestillirt und der Rückstand mit Wasserdampf destillirt wurde, ging das Naphtalin über, welches ohne weitere Reinigung bei 79° schmolz.

0.1000 g Sbst. erforderten 5.83 ccm $^n/_{10}$-NaOH (Indicator: Phenolphtaleïn); ber. 5.81 ccm.

Diphenyl-α-naphtyl-carbinol[1]) aus α-Naphtyl-magnesiumbromid und Benzophenon.

Wird die molekulare Menge in absolutem Aether gelösten Benzophenons zu einer ebensolchen α-Naphtyl-magnesiumbromidlösung hinzugefügt und das Gemisch gekocht, so entsteht ein weisser Niederschlag. Beim Eingiessen des Ganzen in kalte, verdünnte Schwefelsäure, gutem Durchschütteln im Scheidetrichter und Destilliren der Aetherlösung mit Wasserdampf, hinterbleibt ein Rückstand von nahezu reinem Diphenyl-α-naphtyl-carbinol. Aus Ligroïn umkrystallisirt, schmolz dasselbe bei 134—135° und erniedrigte diesen Schmelzpunkt nicht, als auf anderem Wege gewonnenes Carbinol zugemischt wurde. Wird die Substanz in concentrirter Schwefelsäure oder in Eisessig und Salzsäure gelöst, so zeigt sich eine intensiv grünlich-blaue Färbung; auf Wasserzusatz fällt das Carbinol quantitativ, völlig weiss und mit nahezu unverändertem Schmelzpunkt wieder aus. Die Reaction ist so ausserordentlich empfindlich, dass schon Bruchtheile eines Milligrammes der Substanz genügen, um 2 ccm concentrirter Schwefelsäure deutlich zu färben.

---

[1]) Acree, Americ. chem. Journ. 29, 602.

Bei der Reduction des Carbinols mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung[1]) entstand Diphenyl-α-naphtyl-methan vom Schmp. 150°. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt dieser Kohlenwasserstoff keine Färbung.

Phenyl-α-naphtyl-keton aus α-Naphtyl-magnesiumbromid und Benzoylchlorid.

Wird eine ätherische Benzoylchloridlösung zu einer Lösung von α-Naphtylmagnesiumbromid im gleichen Solvens hinzugefügt und die Mischung am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich ein Oel ab. Nach beendigter Reaction wurde das Gemisch in verdünnte Schwefelsäure eingegossen, gut durchgeschüttelt und der Aether, sowie später auch das Naphtalin im Dampfstrom abdestillirt. Hiernach hinterblieb eine halbfeste Masse, die bei der Destillation in der Hauptmenge zwischen 370—390° überging und nach dem Erstarren bei 73—75° wieder schmolz. In diesem Product liegt das Phenyl-α-naphtyl-keton vor. Im Destillirkolben fand sich ein nur geringer Rückstand, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Ich hatte erwartet, bei dieser Reaction das Phenyl-di-α-naphtyl-carbinol zu erhalten. Ob der Umstand, dass α-Naphtyl magnesiumbromid sich nicht mit dem Phenyl-α-naphtyl-keton verbindet, auf sterische Ursachen oder auf andere Gründe zurückzuführen ist, bleibt noch aufzuklären.

Des weiteren habe ich feststellen können, dass α-Naphtyl-magnesiumbromid sehr leicht mit Benzaldehyd unter Bildung von Phenyl-α-naphtyl-carbinol vom Schmp. 86° reagirt, und sich auch ohne Schwierigkeit mit Acetophenon, Aceton, Acetaldehyd und Benzoïn umsetzt. Diese Reactionen, wie auch das Verhalten des β-Naphtyl-magnesiumbromids und des 4-Dimethylamino-1-naphtylmagnesiumbromids sollen in allernächster Zeit genauer studirt werden.

I. Chem. Inst. der Univ. Berlin, 6. Februar 1904.

[1]) Vergl. Acree, S. 616 dieses Heftes. Lehne, diese Berichte 13, 358 [1880]; Hemilian, diese Berichte 13, 678 [1880].

96. Eug. Bamberger und Alex. Wetter: Diazotirung des Nitrobenzols.

(Eingeg. am 2. Februar 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Aus den nachfolgend mitgetheilten Versuchen ergiebt sich, dass die Rollen der an der »Diazotirung« betheiligten Stoffe insofern vertauscht werden können, als sich nicht nur Anilin mit salpetriger Säure, sondern auch Nitrobenzol mit Ammoniak in Diazobenzol überführen lässt; zum Zweck dieser »umgekehrten« Diazotirung ist es erforderlich, das Ammoniak in der reactiven Form seines Natriumsalzes zur Wirkung zu bringen. Man erhält dann im Sinne der Gleichung

$$C_6H_5.NO_2 + H_2N.Na = C_6H_5(N_2ONa) + H_2O$$

normales Natriumdiazotat — aber in Folge seiner grossen Zersetzlichkeit in so spärlicher Ausbeute, dass es höchstens an seinen Farbreactionen gegenüber Phenolatlösungen nachzuweisen ist. Vollzieht sich die Reaction in Gegenwart von β-Naphtol (welches das Diazotat im Entstehungsmoment als Azofarbstoff fixirt), so erhöht sich die Ausbeute beträchtlich, ohne freilich selbst dann den nach der Gleichung

$$C_6H_5.NO_2 + Na.NH_2 + C_{10}H_7.OH$$
$$= C_6H_5.N_2.C_{10}H_6(OH) + NaOH + H_2O$$

berechneten Betrag auch nur annähernd zu erreichen.

Um dem Einwand zu begegnen, dass diese neue Farbstoffsynthese auf primärer (in ganz geringem Betrag thatsächlich stattfindender) Umsetzung zwischen Nitrobenzol und Natriumamid zu Anilin und Natriumnitrit beruht, welche bei Gegenwart von Naphtol möglicherweise unter Bildung von Phenylazonaphtol auf einander einwirken, haben wir eine Mischung von Anilin, Nitrit und β-Naphtol — selbstverständlich unter absolutem Feuchtigkeitsausschluss — längere Zeit sich selbst überlassen, ohne auch nur Spuren des erwähnten Azofarbstoffs isoliren zu können.

8 g scharf getrocknetes β-Naphtol wurden mit 20 g wasserfreiem, frisch destillirtem Nitrobenzol gelinde erwärmt, unter Umrühren erkalten gelassen und dann ganz allmählich mit 16 g unter Petroläther fein zerriebenem und mit diesem Medium angeschlämmtem (natriumfreiem) Natriumamid unter Eis-Kochsalz-Kühlung und unter beständigem Umrühren portionenweise versetzt. Die breiige Mischung von Nitrobenzol und Naphtol färbt sich fast momentan kirschroth und wird bald dünnflüssig; nachdem alles Natriumamid eingetragen ist, ist sie dunkelroth. Man rührte solange (unter andauernder, sorgfältiger Kühlung) mit dem Glasstab um, bis die immer zäher werdende Masse pulvrig geworden war (etwa 45 Minuten), liess noch

40 Stunden im Eisschrank stehen und trug das rothe Pulver alsdann portionenweis in fein zerstossenes Eis ein; lebhafte Ammoniakentwickelung zeigte noch beträchtliche Mengen unzersetzten Natriumamids an. Nachdem die (nitrithaltige) Lösung durch einen Dampfstrom (der übrigens auch ganz geringe Mengen Phenylazo-β-Naphtol mit sich nimmt) vom Nitrobenzol und von Spuren Anilin befreit war, schied sie beim Erkalten allmählich 0.38 g prächtig glänzender, rother, durch ihren bei 130—131° liegenden Schmelzpunkt als fast reines Phenylazonaphtol gekennzeichneter Nadeln ab[1]. Ein Mal aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt, schmolz der Farbstoff bei 131.5—132°, wie ein Sammlungspräparat und wie eine Mischung beider.

0.1200 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.27.

Dass der Farbstoff nicht aus Anilin, Nitrit und β-Naphtol entstanden sein kann, wurde dadurch bewiesen, dass 3.82 g salpetrigsaures Natrium, 5 g Anilin, 7.76 g β-Naphtol und 10 g Nitrobenzol — sämmtlich in scharf getrocknetem Zustand — sieben Tage in einer sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützten Flasche bei Zimmertemperatur aufbewahrt und dann auf Phenylazo-β-Naphtol durchsucht wurden. Die gleich am Anfang und auch nach der angegebenen Zeit noch schwach citronengelb gefärbte Mischung enthielt nichts von dem gegenannten Körper.

Trägt man mit Petroläther angeriebenes Natriumamid (2.5 g) ganz langsam unter Eis-Kochsalz-Kühlung in Nitrobenzol (3 g) ein, so entstehen allmählich, wie von Zeit zu Zeit entnommene Proben zeigen, äusserst geringe, mit alkalischer α-Naphtollösung eben nachweisbare Mengen normalen Diazotats, schliesslich auch etwas Isodiazotat. Erwärmt man die Mischung von Natriumamid und Nitrobenzol (was nur mit kleinen Mengen und sehr vorsichtig geschehen muss, da anderenfalls eine mit Feuererscheinung und Verkohlung verbundene, äusserst heftige Reaction eintritt), so entsteht fast nur oder auch ausschliesslich Isodiazotat — aber auch dies nur in verschwindender Menge.

Zürich. Analyt.-chem. Labor. des eidgenöss. Polytechnicums.

[1] Versuche zur Vermehrung der Ausbeute haben wir nicht in grösserer Zahl angestellt, da uns eine industrielle Verwerthung der Reaction ziemlich aussichtslos schien.

97. J. Herzig und J. Pollak: Brasilin und Hämatoxylin.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Mit Rücksicht auf die Erklärung, welche Kostanecki und Lloyd[1]) von der Bildung der von uns mit Schwefelsäure und Alkohol dargestellten β-Trimethyldehydroderivate des Brasilins gegeben haben, war es sehr naheliegend, zu untersuchen, wie die Reaction verlaufen würde, wenn nur concentrirte Schwefelsäure allein zur Einwirkung käme, und wenn ausserdem jede Erwärmung vermieden würde. Versuche, die Hr. Galitzenstein angestellt hat, haben gezeigt, dass dabei kein Trimethyldehydrobrasilin entsteht, sondern eine Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Trimethylbrasilon selbst.

Trimethylbrasilon wird in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure gelöst, die Lösung über Glaswolle filtrirt und auf Eis gegossen, wobei sich ein krystallinischer Körper ausscheidet. Die ganze Operation darf nicht länger als zehn Minuten dauern, weil sonst die Bildung einer Dehydroverbindung constatirt werden kann.

Die oben erwähnte Ausscheidung lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren und liefert eine krystallinische, weisse Substanz, welche constant bei 170—173° ohne jedes Aufschäumen schmilzt. Dieselbe kann in der Capillare langsam bis 220° erhitzt werden, ohne dass Gasentwickelung oder nur Verfärbung beobachtet werden kann. Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgendes Resultat:

0.2024 g Sbst.: 0.4934 g CO_2, 0.0998 g H_2O. — 0.2712 g Sbst.: 0.5697 g AgJ nach Zeisel.

$C_{16}H_9O_3(OCH_3)_3$. Ber. C 66.66, H 5.26, CH_3O 27.19.
Gef. » 66.48, » 5.47, » 27.69.

Diese Verbindung bleibt bei kurzer Einwirkung (15 Minuten) von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat vollkommen intact, wie der Schmelzpunkt (170—174°) und folgende Analyse zeigen:

0.1864 g Sbst.: 0.4562 g CO_2, 0.0930 g H_2O.

$C_{16}H_9O_3(OCH_3)_3$. Ber. C 66.66, H 5.26.
Gef. » 66.74, » 5.53.

Bei 4—5-stündigem Kochen mit diesen Agentien wird der Körper verändert, liefert dabei aber nicht wie das Trimethylbrasilon α-, sondern β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin. Weisse, lange Nadeln aus Alkohol, Schmp. 183—185°. Mischschmelzpunkt mit β-Verbindung 182—184°, mit α-Verbindung 150—162°.

0.1678 g Sbst.: 0.3290 g AgJ nach Zeisel.

$C_{16}H_8O(OCH_3)_3(O.C_2H_3O)$. Ber. OCH_3 25.41. Gef. OCH_3 25.86.

---

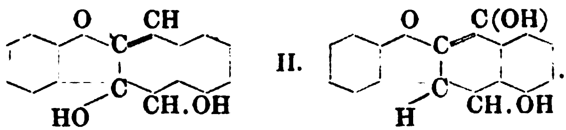
[1]) Diese Berichte 36, 2193 [1903].

Auch mit Alkohol und Schwefelsäure lässt sich die neue Substanz in β-Trimethyldehydrobrasilin umwandeln, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 215—220° schmilzt. Dieses giebt dann schon bei sehr kurzem Acetyliren β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin. Nadeln vom Schmp. 183—185°. Mischschmelzpunkt mit β 182—184°, mit α 150—160°.

Mit Jodwasserstoff (1.7) entmethylirt, liefert die Verbindung einen krystallinischen Körper, welcher ausführlich untersucht werden soll.

Lässt man die Lösung des Trimethylbrasilons in concentrirter Schwefelsäure einige Zeit (40 Minuten) stehen, so geht die Reaction bis zur Bildung der β-Dehydroderivate. Wenn man dann das Reactionsproduct kurze Zeit acetylirt, so bekommt man beim Umkrystallisiren aus Alkohol als erste Ausscheidung β-Acetyltrimethyldehydrobrasilin, und zwar mehr als 50 pCt. Immerhin lässt sich aber aus der Lauge das oben beschriebene Isomere des Trimethylbrasilons noch immer in einer zur Charakterisirung desselben genügenden Menge darstellen.

Das Resultat dieser Versuche widerspricht vorläufig nicht der Auffassung von Kostanecki und Lloyd, indem die neue Verbindung bereits ein Brasanderivat sein könnte (I oder II):

I. 

Ein endgültiges Urtheil wollen wir derzeit noch nicht fällen, und in Folge dessen ist auch die Benennung der Substanz vorläufig unterblieben. Versuche in Bezug auf die Oxydation, Nitrirung, Zinkstaubdestillation und Bildung von Oximen sind im Gange; wir möchten das Resultat derselben bei der Discussion dieser Frage noch verwerthen.

Die Untersuchung des Tetramethylhämatoxylons in dieser Richtung hat Hr. R. Fischer unternommen und gefunden, dass die Reaction vollkommen analog verläuft. Auch hier bildet sich eine isomere Verbindung, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 165—167° ohne jedes Aufschäumen schmilzt. Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.2514 g Sbst.: 0.5910 g CO_2, 0.1206 g H_2O. — 0.1790 g Sbst.: 0.4560 g AgJ nach Zeisel.

$C_{16}H_8O_3(OCH_3)_4$. Ber. C 64.50, H 5.37, OCH_3 33.33.
Gef. » 64.11, » 5.33, » 33.69.

Diese Substanz lässt sich mit Natriumacetat und Anhydrid bei längerem Kochen in das β-Acetyl-tetramethyl-dehydrohämat-

oxylin umwandeln. Der Schmelzpunkt lag bei 193—196°. Mischschmelzpunkt mit α 165—171°, mit β 192—194°.

0.2337 g Sbst., bei 100° getrocknet, nach Zeisel: 0.5520 g AgJ.

$C_{16}H_5O(OCH_3)_4(O.C_2H_3O)$. Ber. OCH_3 31.31. Gef. OCH_3 31.13.

Beim kurzen Behandeln mit den obigen Agentien bleibt die Verbindung unverändert.

Das oben in Bezug auf die längere Einwirkung von kalter concentrirter Schwefelsäure auf das Trimethylbrasilon und auf die Entmethylirung des neuen Isomeren Mitgetheilte gilt mutatis mutandis auch für das Tetramethylhämatoxylon.

Das Studium beider Körper wird fortgesetzt.

Wien, I. chem. Universitäts-Laboratorium.

---

98. J. v. Braun: Zur Kenntniss der basischen Diphenyl- und Triphenyl-methan-Farbstoffe.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

In der Gruppe der Farbstoffe, welche auf den Typus des zweifach oder dreifach amidirten Diphenyl- oder Triphenyl-Methans bezogen werden können (Auramin-, Malachitgrün- und Rosanilin-Reihe) ist bekanntlich bis auf den heutigen Tag eine Frage von principieller Wichtigkeit nicht mit voller Sicherheit entschieden worden: die Frage, welche Rolle die in den aromatischen Kernen befindlichen Amidoresp. alkylirten Amido-Gruppen bei der Salzbildung, d. h. bei der Entstehung der eigentlichen Farbstoffe aus den ihnen zu Grunde liegenden Basen, spielen. Während die Constitution dieser Letzteren als feststehend betrachtet werden kann und die allgemeinen Formeln

$$(R_2N.C_6H_4)_2C:N.R, \quad (R_2N.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_5,$$
$$(R_2N.C_6H_4)_3C.OH$$ [1]

der den drei Farbstoffreihen zu Grunde liegenden Farbbasen kaum noch in Zweifel gezogen werden, ist man noch nicht ganz im Klaren über die Frage, ob bei der Einwirkung von Säuren (z. B. HCl) nur die an dem Methankohlenstoff befindlichen Gruppen (:N.R und .OH) angegriffen werden:

$$(R_2N.C_6H_4)_2C:N.R, HCl, \quad (R_2N.C_6H_4)_2C(Cl).C_6H_5,$$
$$(R_2N.C_6H_4)_3C.Cl,$$

[1]) R = Wasserstoff oder Alkyl.

oder auch — was übrigens als weitaus wahrscheinlicher betrachtet wird — die aromatischen Amidogruppen derart in Mitleidenschaft gezogen werden, dass der Stickstoff in einer von ihnen unter Salzbildung in den fünfwerthigen Zustand übergeht und der zugehörige Benzolkern eine chinoïde Structur annimmt:

$$\begin{matrix} R_2N.C_6H_4 \\ Cl.R_2N:C_6H_4 \end{matrix} > C.NRH, \quad \begin{matrix} R_2N.C_6H_4 \\ Cl.R_2N:C_6H_4 \end{matrix} > C.C_6H_5, \quad \begin{matrix} (R_2N.C_6H_4)_2 \\ Cl.R_2N:C_6H_4 \end{matrix} > C.$$

Ich habe in der letzten Zeit eine Lösung dieser Frage an einigen Repräsentanten der Gruppe von Diphenyl- und Triphenyl-methan-Farbstoffen in Angriff genommen, und bin dabei von folgender Ueberlegung ausgegangen: die heute als wahrscheinlicher geltende Annahme einer chinoïden Structur setzt voraus, dass der Stickstoff in einer der aromatischen Amidogruppen unter Angliederung eines Säurerestes in den fünfwerthigen Zustand übergeht; nach der zweiten Annahme thut er es nicht. Eine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungsarten muss sich also vielleicht herbeiführen lassen, wenn es gelingt, die aromatischen Amidogruppen in den Farbbasen derartig zu modificiren, dass der Stickstoff in ihnen die Fähigkeit, fünfwerthig zu werden, verliert; sind die dann resultirenden Körper in ihrem Verhalten gegen Säuren von den Ausgangsbasen total verschieden, so ist auf eine Mitwirkung der Amidogruppen bei der Salzbildung zu schliessen, verhalten sie sich dagegen sehr ähnlich, so wird die Annahme einer solchen Mitwirkung sehr unwahrscheinlich gemacht.

Der hier angedeutete Gedanke wird sich voraussichtlich auf verschiedene Weise verwirklichen lassen; der bei den bisherigen Versuchen gewählte Weg besteht darin, dass man von Verbindungen mit zweifach alkylirten aromatischen Amidogruppen ausgeht und dieselben durch Behandeln mit Bromcyan (nach der in den letzten Jahren von mir ausgearbeiteten Methode) in Amidogruppen mit einem Alkyl- und einem Cyan-Rest verwandelt. Die dadurch mit dem Molekül vorgenommene Aenderung ist functionell eine tiefgreifende, indem aus Körpern mit basischen Stickstoffatomen Cyanamide entstehen, in denen bekanntlich der Stickstoff unfähig ist, seine Werthigkeit zu vergrössern; sie ist aber andererseits — und das dürfte als ein nicht zu unterschätzender Vortheil anzusehen sein — insofern in Bezug auf die Zusammensetzung des Moleküls als geringfügig zu bezeichnen, als sie nur im mehrfachen Ersatz eines Alkyls (im einfachsten Fall des Methyls) durch Cyan, also im Austausch dreier H-Atome gegen ein N-Atom besteht und somit die complicirten, hier in Betracht kommenden Moleküle in der That nur wenig in ihrer Zusammensetzung ändert.

I. Mittheilung: Ueber Malachitgrün[1]).

Mitbearbeitet von E. Röver.

Die chinoïde Structur der amidirten Triphenylmethanfarbstoffe (zu denen das Malachitgrün zählt), welche durch E. und O. Fischer Döbner, Nietzki begründet worden ist und allgemeine Zustimmung von Anfang an gefunden hat, ist bekanntlich in den achtziger und neunziger Jahren von Rosenstiehl verworfen worden, welcher glaubte, die hier bei der Bildung von Salzen aus den Farbbasen stattfindenden Vorgänge viel einfacher durch den Ersatz des Methanhydroxyls durch den Säurerest erklären zu können.

Trotzdem die Rosenstiehl'sche Ansicht, die nie besonderen Anklang gefunden hat, im Lichte der bekannten Untersuchungen von Miolati[2]) und von Hantzsch[3]), die sich hauptsächlich auf Leitfähigkeitsmessungen erstreckten, als sehr unwahrscheinlich, ja direct wohl als unhaltbar gelten kann, sind doch gerade in allerneuester Zeit Beobachtungen gesammelt worden, welche die Annahme einer directen Bindung des Säurerestes an das Methankohlenstoffatom als bis zum gewissen Grade discutabel, jedenfalls aber als einer nochmaligen Prüfung werth erscheinen liessen. Das waren die merkwürdigen Beobachtungen und die hieran geknüpften geistreichen Speculationen Baeyer's über das Triphenylcarbinol und dessen Derivate[4]).

Baeyer machte, wie bekannt, darauf aufmerksam, dass das Triphenylcarbinol ein von anderen Alkoholen insofern abweichendes Verhalten zeigt, als sein Hydroxyl ausserordentlich beweglich ist und sich zu einer Reihe von Umsetzungen eignet. Insbesondere ist das Carbinol im Stande, unter Wasseraustritt mit Säuren Salze zu bilden, welche im Gegensatz zu dem farblosen Hydroxylkörper intensiv gefärbt sind und durch Wasser leicht hydrolytisch gespalten werden. Das Triphenylcarbinol ähnelt also einem schwach basischen Metallhydroxyd. Die Basicität des Triphenylcarbinols kann, wie Baeyer's Versuche mit dessen methoxylirten Derivaten zeigten, durch Einführung von Resten in die Benzolkerne verstärkt werden.

Für die Frage nach der Structur der Malachitgrün- und Rosanilin-Salze waren nun diese Beobachtungen insofern von Bedeutung, als

[1]) Z. Th. vorgetragen auf der Casseler Naturforscherversammlung (September 1903).

[2]) Diese Berichte 26, 1788 [1893]; 28, 1696 [1895].

[3]) Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278; Hantzsch, ib. 752 [1900].

[4]) Baeyer und Villiger, diese Berichte 35, 1189, 3013 [1902]; 36, 2714 [1903].

man leicht zu folgendem Schluss geführt werden konnte: wenn das Triphenylcarbinol schwach basisch ist und gefärbte Salze liefert, wenn die Basicität durch Einführung von Resten in die Benzolkerne verstärkt werden kann, so ist die Annahme nicht von der Hand zu weisen, dass die Einführung von Amidogruppen in die Benzolkerne eine derartige Steigerung der Basicität des ganzen Complexes nach sich ziehen kann, dass er durch Wasser nicht zerlegbare, stark gefärbte Salze der Malachitgrün- resp. der Rosanilin-Reihe zu bilden vermag.

Die Untersuchungen Baeyer's haben also, wie hier hervorgehoben werden möge, die eigentliche Anregung zu der vorliegenden Arbeit gegeben.

Von dem oben entwickelten Gedanken ausgehend, beabsichtigten wir ursprünglich, die Base der Malachitgrünsalze, das Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$, durch directe Einwirkung von Bromcyan in das Dimethyldicyandiamidotriphenylcarbinol, $[(CH_3)(CN)N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$, zu verwandeln, um die beiden Körper in ihrem Verhalten gegen Säuren miteinander zu vergleichen. Es zeigte sich indessen, dass man auf diesem einfachen Wege nicht zum Ziele gelangt: man mag die Versuchsbedingungen noch so variiren, eine glatte Cyanirung des Carbinols lässt sich nicht erreichen; man erhält unerquickliche, gefärbte Substanzen, mit denen keine genauen Versuche angestellt werden können.

Da der Gedanke nahe lag, dass die Anwesenheit der Methanhydroxylgruppe den Verlauf der Cyanirung ungünstig beeinflusst, griffen wir auf die Leukosubstanz, das Tetramethyldiamidotriphenylmethan, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$, zurück, und auf diesem Umwege gelang es uns auch, verhältnissmässig leicht das Ziel zu erreichen: unter bestimmten, unschwer innezuhaltenden Bedingungen wird das Tetramethyldiamidotriphenylmethan in die zugehörige Cyanverbindung $[(CH_3)(CN)N.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$ verwandelt, und Letztere geht dann durch Oxydation in das cyanirte Carbinol, $[(CH_3)(CN)N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$, über.

Bei der Untersuchung dieser Verbindungen zeigte sich Folgendes: das cyanirte Methanderivat ist ein indifferenter, farbloser, in verdünnten Säuren unlöslicher Körper, der von Eisessig ohne Färbung, von concentrirter Schwefelsäure, wie es scheint, in Folge partieller Oxydation zum Carbinol, mit schwach gelbrother Farbe aufgenommen wird. Es lässt sich durch Säuren zu einer Base verseifen, welche, wie die Untersuchung der Derivate zeigte, disecundärer Natur ist, durch Methylirung das Tetramethyldiamidotriphenylmethan zurückbildet und die Constitution des symmetrisch dimethylirten Diamidotriphenylcarbinols, $[CH_3.NH.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$, besitzt. Daraus folgt

die oben angegebene, von vornherein übrigens wahrscheinliche Formel des Cyanids.

Das cyanirte Carbinol, welches am glattesten durch Oxydation des cyanirten Methans mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung entsteht, ähnelt den von Baeyer untersuchten Triphenylcarbinolderivaten: das Methanhydroxyl eignet sich zu Condensationen (mit Phenol entsteht das Tetraphenylmethanderivat, $[(CH_3)(CN)N.C_6H_4]_2C(C_6H_5).C_6H_4.OH$), lässt sich aber im Gegensatz zum Triphenylcarbinol und zur Malachitgrünbase nicht ätherificiren. Das farblose Carbinol wird von verdünnten Säuren in der Kälte nicht verändert, von concentrirten unter prachtvoller Rothfärbung aufgenommen; mit Chlorwasserstoff bildet es in ätherischer Lösung ein rothes Chlorid, welches indessen seiner Unbeständigkeit wegen nicht zur Analyse gebracht werden konnte. Durch Wasser wird aus diesem Salz, wie auch aus den rothen Lösungen in concentrirten Säuren, das farblose, cyanirte Carbinol zurückgebildet. Zum Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol verhält sich der Körper demnach wie eine sehr schwache zu einer starken Base. In demselben Verhältniss steht es zum *sym.*-Dimethyldiamidotriphenylcarbinol, $[CH_3.NH.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$, welches aus ihm durch Verseifung der Cyangruppen (oder auch aus dem Dimethyldiamidodiphenylmethan durch Oxydation) entsteht und eine Mittelstellung zwischen dem bekannten Diamido- und dem Tetramethyldiamido-Triphenylcarbinol einnimmt. Wie dieses Letztere löst sich das dimethylirte Product in kalten, verdünnten Säuren farblos auf, die Lösungen werden beim Erwärmen grün, auf Zusatz von concentrirten Säuren roth. Als secundäre Base vermag es ein Nitroso- und Sulfoharnstoff-Derivat zu bilden, und diese beiden Körper, in denen dem Stickstoff die basischen Eigenschaften wiederum genommen sind, zeigen das Verhalten des cyanirten Carbinols: sie werden von concentrirten Säuren mit derselben rothen Farbe aufgenommen und aus diesen Lösungen durch Wasser wieder ausgefällt.

Die auf die Constitution der Malachitgrünsalze hieraus zu ziehenden Schlüsse finden sich am Schluss der Arbeit zusammengestellt.

Dimethyl-dicyan-diamidotriphenylmethan, $[CH_3.N(CN).C_6H_4]_2CH.C_6H_5$.

Der Darstellung dieser Verbindung stellten sich anfangs beträchtliche Schwierigkeiten in den Weg: bei gewöhnlicher Temperatur reagirt Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Bromcyan auch bei innigem Zerreiben nicht merklich; erwärmt man das Gemenge auf höhere Temperatur, so findet eine Reaction statt, dieselbe ist aber scheinbar zu heftig und führt zu keinem wohldefinirten Product; die Gegen-

wart eines Lösungsmittels schliesslich (Aether oder Chloroform) hemmt die Reaction so stark, dass auch beim Erwärmen keine einigermaassen befriedigende Umsetzung erreicht wird.

Nach vielen vergeblichen Versuchen ergab sich schliesslich in dem folgenden Verfahren ein Weg, auf dem die tetramethylirte Base sehr schnell und mit guter Ausbeute cyanirt werden kann. Man erwärmt ein Mol.-Gew. Tetramethyldiamidotriphenylmethan in einem Schälchen im Oel- oder Schwefelsäure-Bade bis zum beginnenden Schmelzen, nimmt es aus dem Bade heraus und trägt zunächst eine kleine Menge Bromcyan ein; die Masse färbt sich grün, erwärmt sich nach einigen Augenblicken, schmilzt vollkommen zusammen und schäumt etwas auf; nachdem das Aufschäumen aufgehört hat, fährt man mit dem portionsweisen Zusatz von Bromcyan fort, mit der Vorsicht, dass eine allzu heftige Reaction vermieden wird, die Reactionsmasse aber stets dünnflüssig bleibt. Nachdem die etwas mehr als 2 Mol.-Gew. entsprechende Menge Bromcyan zugesetzt ist, lässt man die dunkelgrüne Masse erkalten und verreibt dann den dickflüssigen, beinahe festen Brei mit verdünnter Salzsäure. Ist die Cyanirung richtig geleitet worden, und war das Ausgangsmaterial ganz rein, so verwandelt sich die grüne, zähe Masse sehr bald in ein weisses Pulver, während sich die Säure violetroth färbt.

Nachdem die grünen Theilchen ganz verschwunden sind, filtrirt man und trocknet das rohe Cyanid auf Thon. Aus 5 g Base werden 3.5—4 g Rohcyanid erhalten. Es ist auffallend, von wie grossem Einfluss die Reinheit des Tetramethyldiamidotriphenylmethans auf den Verlauf der Reaction ist. Die Anwesenheit ganz geringer Mengen Dimethylanilin, oder Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, oder ein geringer Feuchtigkeitsgehalt genügen, um als Reactionsproduct eine schmierige, halbfeste Masse zu liefern, aus der sich durch anhaltendes Ausziehen mit Säure nur minimale Mengen des reinen Cyanids isoliren lassen.

Das rohe Cyanid löst sich in heissem Eisessig in der Regel mit violetter Farbe (was vermuthlich auf einem geringen Gehalt an dem cyanirten Carbinol, $[CH_3.N(CN).C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$, beruht) und wird in der Weise gereinigt, dass man es unter Zusatz von etwas Zinkstaub in heissem Eisessig löst, nach einiger Zeit mit Wasser ausfällt, die Operation, wenn nöthig, wiederholt und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. In reinem Zustande stellt es ein weisses, glänzendes Krystallpulver vom Schmp. 163° dar.

0.1841 g Sbst.: 0.5289 g CO_2, 0.0930 g H_2O. — 0.1978 g Sbst.: 29.4 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$.	Ber. C	78.41,	H 5.68,	N 15.91.
	Gef. »	78.35,	» 5.63,	» 16.40.

In Wasser und in wässrigen Säuren ist das Cyanid unlöslich; es löst sich schwer in kaltem, leichter in warmem Alkohol und Eisessig, wird ziemlich leicht von Benzol und Chloroform aufgenommen und ist in Ligroïn unlöslich. Die Eisessiglösung des reinen Körpers ist sowohl in der Kälte, wie in der Wärme vollkommen farblos; auch auf Zusatz von concentrirter Salzsäure tritt keine merkliche Färbung auf — ganz im Gegensatz zu dem später zu erwähnenden cyanirten Carbinol. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper mit schwach gelbrother Farbe, was, wie beim Triphenylmethan, darauf zu beruhen scheint, dass eine partielle Oxydation zum Carbinol stattfindet; je reiner das Cyanid ist, um so schwächer ist die Färbung, vollständige Farblosigkeit konnte jedoch bei keinem noch so sorgfältig gereinigten Präparat beobachtet werden.

Aus der beim Verreiben des Einwirkungsproductes von Bromcyan auf Tetramethyldiamidotriphenylmethan mit Salzsäure entstehenden violetrothen, sauren Lösung fällt Kalilauge eine Base, welche, wie die bisherigen Vorversuche zeigten, nur zum Theil aus $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$ resp. $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$ besteht; es scheint, dass in ihr in geringer Menge auch der einfach cyanirte Körper $[(CH_3)_2N.C_6H_4].CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4.N(CH_3).CN}{C_6H_5}$ enthalten ist, doch bedarf die Sache noch einer genaueren Untersuchung.

Als Cyanamid vermag das Dicyandimethyldiamidotriphenylmethan an die Cyangruppen die Elemente des Schwefelwasserstoffs zu addiren unter Bildung des Sulfoharnstoffs, $[NH_2.CS.N(CH_3).C_6H_4]_2.CH.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieses Körpers löst man das Cyanid in einem Gemenge von Chloroform und Alkohol, sättigt die Lösung mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff, dampft ein und wiederholt die ganze Operation noch zwei Mal. Die feste, grünlich gefärbte Masse wird dann mit Wasser und mit Alkohol ausgezogen, schliesslich mit Benzol ausgekocht. Während geringe Mengen des Cyanids in das Benzol übergehen und mit Petroläther ausgefällt werden können, hinterbleibt der reine, in organischen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Sulfoharnstoff. Schmp. 200°.

0.1741 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 746 mm).

$C_{23}H_{24}N_4S_2$. Ber. N 13.3. Gef. N 13.4.

Dimethyl-diamidotriphenylmethan,
$[CH_3.NH.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$.

Die Verseifung des Cyanids zur secundären Base lässt sich am besten durch Kochen mit der etwa 5-fachen Menge 20-procentiger Salzsäure am Rückflusskühler, bis Lösung eingetreten ist, bewerk-

stelligen. Die in Folge theilweiser Oxydation grünlich gefärbte Lösung wird kurze Zeit bis zur Entfärbung mit Zinkstaub erwärmt, stark abgekühlt (bei Anwendung von viel Zink scheidet sich hierbei ein schwer lösliches Zinkdoppelsalz als weisse Masse ab) und mit Natronlauge versetzt. Die Base scheidet sich in der Regel als weisse, compacte Masse ab, die sich gut filtriren und auswaschen lässt und auf Thon schnell trocknet. Unverändert ist die Base bloss in der Kälte und auch da nur kurze Zeit haltbar; sie nimmt allmählich eine schmutzig-graue Farbe an; an der Luft bei Zimmertemperatur verschmiert sie allmählich. In Alkohol und Aether ist sie löslich, lässt sich aber aus keinem dieser Lösungsmittel umkrystallisiren. Ein durch gutes Auswaschen gereinigtes und im Wasserstoffstrom destillirtes Präparat zeigte den Schmp. 104° (Diamidotriphenylmethan schmilzt bei 139°, Tetramethyldiamidotriphenylmethan bei 93—94° resp. 102°) und ergab bei der Analyse:

0.2469 g Sbst.: 19.3 ccm N (16°, 753 mm).

$C_{21}H_{22}N_2$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.03.

Ein Platindoppelsalz konnte nicht in reinem Zustand erhalten werden. Mit Pikrinsäure entstand in alkoholischer Lösung ein öliges Pikrat, welches sich beim Reiben mit kaltem Aether in schöne, grüne Nadeln vom Schmp. 150° verwandelte und bei der Analyse — wenn auch nicht ganz scharf — Werthe lieferte, die auf die Anlagerung eines Moleküls Pikrinsäure schliessen lassen.

0.1568 g Sbst.: 0.3438 g CO_2, 0.0633 g H_2O. — 0.1564 g Sbst.: 18.8 ccm N (24°, 742 mm).

$C_{21}H_{22}N_2 + C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 61.0, H 4.7, N 13.2.
Gef. » 59.8, » 4.3, » 13.2.

Dass das Amin die dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan entsprechende disecundäre Base ist, ergiebt sich aus den folgenden Umwandlungen und Reactionen.

Rückbildung des Cyanids. Man bringt die Base in ätherischer Lösung mit einem Mol.-Gew. Bromcyan zusammen, filtrirt nach kurzem Stehen von dem als grüne Masse abgeschiedenen bromwasserstoffsauren Salz, schüttelt die ätherische Lösung mit verdünnter Säure aus und verdunstet den Aether. Es hinterbleibt die in Säuren unlösliche, bei 163° schmelzende Cyanverbindung.

Rückbildung der tetramethylirten Triphenylmethanbase. Beim Zusatz von Jodmethyl (2 Mol.-Gew.) zur Base findet unter Verflüssigung eine Abkühlung statt, der alsbald eine Erwärmung folgt. Die schmierige, dunkelgrüne Masse wird nach einigem Stehen mit Aether gut verrieben, wobei sie in ein krystallinisches Pulver übergeht. Dasselbe wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Aether aus-

geschüttelt und mit Natronlauge gefällt. Die weisse Fällung zeigt nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt und die Zusammensetzung des Tetramethyldiamidotriphenylmethans:

0.1237 g Sbst.: 9.3 ccm N (17°, 757 mm). — 0.1427 g Sbst.: 10.6 ccm N (16°, 757 mm).

$C_{23}H_{26}N_2$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.68, 8.62.

Während die Einwirkung des Benzoylchlorids und des Benzolsulfochlorids zu unerquicklichen Substanzen führt, deren Reinigung bis jetzt misslang, gelingt es leicht, das der Base entsprechende Nitrosamin und den Phenylsulfoharnstoff zu erhalten.

Nitrosamin. Auf Zusatz von Natriumnitrit zu den farblosen, sauren Lösungen der Base scheidet sich das Nitrosoderivat als gelbes, beim Reiben fest werdendes Oel ab, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein dunkelgelbes Krystallpulver darstellt und den nicht ganz scharfen Schmp. 149° (unter Zersetzung) zeigt.

0.1458 g Sbst.: 19.7 ccm N (16°, 745 mm).

$[(CH_3)(NO)N.C_6H_4]_2CH.C_6H_5$. Ber. N 15.5. Gef. N 15.45.

Der Phenylsulfoharnstoff bildet sich unter schwacher Erwärmung beim Zusammenbringen der Base mit Phenylsenföl und wird aus der zähflüssigen Masse durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Alkohol, Auswaschen des Ausgefällten mit verdünnter Salzsäure und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Chloroform-Alkohol rein weiss erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 124°.

0.1410 g Sbst.: 0.1129 g $BaSO_4$.

$[C_6H_5.NH.CS.N(CH_3).C_6H_4]_2CH.C_6H_5$. Ber. S 11.18. Gef. S 11.0.

Behandelt man die farblosen sauren Lösungen des Dimethyldiamidotriphenylmethans mit Oxydationsmitteln (z. B. mit Bleisuperoxyd), so tritt — genau wie bei der tetramethylirten Base — Grünfärbung auf, indem offenbar Salze der im Folgenden beschriebenen Farbbase,

$$(CH_3.NH.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_5,$$

gebildet werden.

Dimethyl-dicyan-diamidotriphenylcarbinol, $[(CH_3)(CN)N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$.

Die Oxydation des Methanwasserstoffes im cyanirten Triphenylmethankörper zur Hydroxylgruppe wurde anfangs in der üblichen Weise mit Hülfe von Bleisuperoxyd in Eisessiglösung versucht. Auch bei vorsichtigem Arbeiten mit genau abgewogenen Mengen konnte indessen auf diesem Wege kein absolut reines Product erhalten werden. Es trat stets schwacher Geruch nach Benzaldehyd auf, das Reactions-

product war nicht ganz farblos und besass keinen glatten Schmelzpunkt.

Zu einem sehr günstigen Ergebniss gelangt man aber durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung. Man löst das Cyanid in Aceton, fügt die einem Atom Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat (in 1-procentiger Acetonlösung[1])) hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade bis fast zur vollständigen Entfärbung. Die filtrirte Lösung wird eingedampft, wenn nöthig mit Schwefligsäure vollständig entfärbt und mit Wasser versetzt. Das abgeschiedene cyanirte Carbinol wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aceton gereinigt. Es stellt in reinem Zustande ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 168° dar und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der cyanirte Triphenylmethankörper.

0.1658 g Sbst.: 0.4572 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.1541 g Sbst.: 20.8 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{23}H_{20}N_4O$. Ber. C 75.0, H 5.43, N 15.22.
Gef. » 75.2, » 5.6, » 15.4.

Wie das Dicyandimethyldiamidotriphenylmethan ist das Carbinol in verdünnten Säuren unlöslich. In concentrirten hingegen löst es sich unter prachtvollen Farbenerscheinungen: übergiesst man es mit concentrirter Salzsäure, so geht es — wenn auch in sehr geringer Menge — in Lösung, und die Flüssigkeit färbt sich tiefroth; die intensive Färbung lässt sich bei Anwendung ganz geringer Substanzmengen beobachten. Viel leichter und mit einer ähnlichen, jedoch etwas dunkleren, rothen Farbe wird der Körper von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen. Seine Lösung in kaltem Eisessig ist farblos, wird violetroth beim Erwärmen, tiefroth bei Zusatz schon einiger Tropfen concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure. Durch Wasser werden alle diese gefärbten Lösungen unter Abscheidung des Carbinols entfärbt.

Die Annahme, dass die gefärbten Lösungen Salze des Carbinols enthalten, durch Isolirung eines analysenreinen Salzes zu stützen, erwies sich leider als unmöglich. Mit Pikrinsäure, welche beispielsweise mit Baeyer's Tri-*p*-anisylcarbinol ein gut krystallisirendes Pikrat liefert, konnte kein Salz erhalten werden. Chlorwasserstoff scheidet beim Einleiten in die trockne, ätherische Lösung des Carbinols ein rothes Oel ab, welches zwar durch Waschen mit kaltem, trocknem Aether unter Entfärbung fest wird, sich aber als so hygroskopisch erweist, dass es nicht zur Analyse gebracht werden kann. Durch Wasser wird der Körper sofort in Chlorwasserstoff und das cyanirte Carbinol zerlegt.

---

[1]) Hergestellt nach Sachs (diese Berichte 34, 501 [1901]).

Wie in anderen Triphenylcarbinolen, ist das Hydroxyl im Dicyandimethyldiamidotriphenylcarbinol leicht beweglich: es lässt sich leicht reduciren, eignet sich auch zu einigen Condensationsreactionen.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff wird schon bei kurzem Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessig-Lösung erreicht: die Flüssigkeit, die anfangs violetroth gefärbt ist, verliert allmählich ihre Farbe und liefert, nachdem vollständige Entfärbung eingetreten ist, auf Zusatz von Wasser das cyanirte Triphenylmethanderivat, welches bei 163° schmilzt, sich im Gegensatz zum Carbinol nicht nur in kaltem, sondern auch in heissem Eisessig farblos löst, und dessen Eisessig-Lösung auf Zusatz concentrirter Salzsäure keine Rothfärbung zeigt.

Mit Anilin tritt in Eisessig-Lösung eine Reaction ein, doch lässt sich ein reines Product nicht isoliren; man erhält, wenn man ähnlich wie Baeyer beim Triphenyl- oder Tri-*p*-anisyl-Carbinol arbeitet, einen halbfesten, dunkel gefärbten Körper, der allen Reinigungsversuchen trotzt. Glatt verläuft dagegen die Einwirkung von Phenol: lässt man die beiden Körper (unter Anwendung von überschüssigem Phenol) in Eisessig-schwefelsaurer Lösung ein paar Tage in der Kälte auf einander wirken und giesst die klare, rothe Lösung auf Eis, so erhält man ein braunes Oel, welches nach dem Behandeln mit Wasserdampf (zur Befreiung von überschüssigem Phenol) fest wird, mit concentrirten Säuren nur noch schwache Färbungen giebt und nur zum geringen Theil von Aceton aufgenommen wird. Der nach dem Ausziehen mit Aceton zurückbleibende feste, weisse Körper löst sich in Alkali und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Er schmilzt bei 205° und besitzt die Zusammensetzung des erwarteten Tetraphenylmethanderivats.

0.1546 g Sbst.: 0.4416 g CO_2, 0.0723 g H_2O. — 0.1680 g Sbst.: 18.8 ccm N (14°, 732 mm).

$[(CH_3)(CN)N.C_6H_4]_2C(C_6H_5).C_6H_4.OH$.	Ber. C 78.4,	H 5.4,	N 12.6.
	Gef. » 77.9,	» 5.2,	» 12.7.

Durch Methyl- und Aethyl-Alkohol, welche auf Triphenylcarbinol und auch auf Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol so ausserordentlich leicht einwirken, konnte merkwürdiger Weise keine Aetherificirung des cyanirten Carbinols erreicht werden: es bleibt selbst beim Erwärmen unter Druck auf 120—140° mit überschüssigem Alkohol unverändert.

Dimethyl-diamido-triphenylcarbinol, $(CH_3.NH.C_6H_4)_2C(OH).C_6H_5$.

Die Verseifung des cyanirten Carbinols zur Carbinolbase geschieht ähnlich wie die Verseifung des cyanirten Triphenylmethans

durch Kochen mit Salzsäure. Man erhält eine klare, dunkelrothe Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser dunkelgrün wird. Die Base wird mit Natronlauge (unter guter Kühlung) als hellgrüne, flockige Masse gefällt, welche beim Trocknen etwas nachdunkelt. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol (mit bläulich-grüner Farbe), schwer in Petroläther, lässt sich aber durch Umkrystallisiren nicht in reiner, krystallisirter Form erhalten. Sie wurde daher zur Analyse durch zweimaliges Lösen in Säure, Fällen mit Ammoniak und Trocknen gereinigt. Der Schmelzpunkt des nur schwach grau gefärbten Productes lag nicht ganz scharf bei 95°.

0.1986 g Sbst.: 15.6 ccm N (22°, 741 mm).

$C_{21}H_{22}N_2O$. Ber. N 8.8. Gef. N 8.6.

In ihrem Verhalten gegen Säuren ist die Base dem Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol ähnlich: in verdünnten Säuren löst sie sich in der Kälte beinahe farblos auf, die Lösungen werden beim Erwärmen grün, auf Zusatz von concentrirten Säuren roth.

Das Chlorhydrat, das Pikrat und das Platinchloriddoppelsalz konnten nicht in analysenreiner Form gewonnen werden, dagegen wurde aus dem Chlorhydrat ein gut krystallisirendes Zinkdoppelsalz erhalten, welches aus heissem Wasser in dunkelgrünen Kryställchen anschiesst, bei 120° schmilzt und dem Zinkgehalt zu Folge die Zusammensetzung des analogen tetramethylirten Salzes,

$[(CH_3.NH.C_6H_4)(C_6H_5)C:C_6H_4:N.CH_3, HCl]_2.ZnCl_2.H_2O$,

besitzt:

0.1574 g Sbst.: 0.0162 g ZnO.

Ber. Zn 7.8. Gef. Zn 8.3.

Wie das Dimethyldiamidotriphenylmethan vermag die Base die bei einem secundären Amin zu erwartenden Derivate zu bilden.

Das Nitrosamin scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung als gelbes, sehr bald erstarrendes Oel ab, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei ca. 159° unter Zersetzung schmilzt.

0.1195 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 742 mm).

$[(CH_3)(NO)N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$. Ber. N 14.89. Gef. N 15.04.

Der Phenylsulfoharnstoff entsteht unter geringer Erwärmung beim Zusammenbringen der Base mit Phenylsenföl; die halbfeste Masse wird mit etwas Alkohol, dann mit Salzsäure durchgeknetet und der zurückbleibende, feste Sulfoharnstoff durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 136°.

0.1042 g Sbst.: 0.0805 g $BaSO_4$.

$[C_6H_5\,NH.CS.N(CH_3).C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$. Ber. S 10.89. Gef. S 10.6.

Sowohl das Nitrosamin wie der Sulfoharnstoff zeigen gegenüber Säuren das Verhalten des Cyanids: von verdünnten Säuren werden sie nicht aufgenommen, in concentrirten lösen sie sich mit derselben rothen Farbe. Die Färbung verschwindet auf Zusatz von Wasser, zugleich scheiden sich die Körper wieder ab: der Sulfoharnstoff vollkommen unverändert, das Nitrosamin, wie dies bei der Gegenwart von Nitrosogruppen erklärlich erscheint, in etwas zersetzter Form.

Sucht man in den vorstehend beschriebenen Versuchen einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Constitution der Malachitgrünsalze, so lässt sich wohl Folgendes sagen:

Zwischen Verbindungen $[R_2N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$ (worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet und der Stickstoff basische Eigenschaften besitzt) und Verbindungen $[R(R_1)N.C_6H_4]_2C(OH).C_6H_5$ (worin $R_1 = CN$, NO, $CS.NH.C_6H_5$ ist und der Stickstoff keine basischen Eigenschaften aufweist) besteht der Unterschied von starken und sehr schwachen Basen. Dass in den letzteren Verbindungen der schwach basische Charakter dem ganzen Triphenylrest zukommt, und die durch Wirkung concentrirter Säuren entstehenden, leicht hydrolysirbaren Salze den Säurerest an Stelle des Hydroxyls am Methankohlenstoff enthalten, kann wohl bei Berücksichtigung der Baeyer'schen Arbeiten als sehr wahrscheinlich gelten. Wird nun in den ersteren Verbindungen durch die Gegenwart der basischen Amidogruppen der basische Charakter des ganzen Triphenylcomplexes so verstärkt, dass derselbe in viel festerer Weise Säureradicale zu binden vermag, oder findet hierbei eine directe Betheiligung einer der beiden Amidogruppen statt? Das Letztere ist an und für sich wahrscheinlicher und wird es noch mehr, wenn man die geschilderten Farbenerscheinungen in's Auge fasst: wenn die in concentrirten Säuren anzunehmenden Salze,

$$[R(R_1)N.C_6H_4]_2C(C_6H_5)Ac \quad (Ac = \text{Säurerest}),$$

einerlei wie R_1 variirt, die charakteristische rothe Farbe besitzen, dann müssten die dem amidirten resp. alkylamidirten Triphenylcarbinol entsprechenden Salze, falls sie dieselbe Constitution,

$$(R_2N.C_6H_4)_2C(C_6H_5).Ac,$$

besitzen würden, wohl gleichfalls eine rothe Farbe besitzen. Sie sind indessen bekanntlich grün gefärbt, und erst durch überschüssige, concentrirte Säure geht die Farbe in Roth über. Es ist also wahrscheinlicher, anzunehmen, dass diesen Salzen eine andere Atomgruppirung zu Grunde liegt, und dann kann es eben keine andere sein, als die allgemein angenommene und bereits genügend gestützte, chinoïde:

$$(R_2N.C_6H_4).C\begin{matrix}\diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_4:NR_2.Ac.\end{matrix}$$

Es liegt demnach keine Veranlassung vor, an der Richtigkeit dieser Formulirung zu zweifeln. Möglicher Weise enthalten dann aber die durch Zusatz concentrirter Säure entstehenden rothen Lösungen Salzmoleküle, welche als directe Derivate des Triphenylcarbinols angesehen werden können und sich durch Anlagerung von Säure (HAc) bilden:

$$R_2N.C_6H_4.C(:C_6H_4:NR_2Ac).C_6H_5 \longrightarrow HAc.R_2N.C_6H_4.C\overset{}{\underset{Ac}{}}.(C_6H_4.NR_2.HAc).C_6H_5,$$

und auf denselben structurellen Typus wären dann auch die mit verdünnten Säuren in der Kälte entstehenden, farblosen Salze zu beziehen, welche in Analogie zu den farblosen Salzen der Rosanilinreihe[1]) wohl den Formeln:

$$(HAc.NR_2.C_6H_4).C(C_6H_5).C_6H_4.NR_2 \quad (C\text{—}OH)$$

$$\text{oder} \quad (HAc.NR_2.C_6H_4)_2C.C_6H_5 \quad (C\text{—}OH)$$

entsprechen.

---

99. C. Liebermann und B. Pleus: Zur Geschichte der Anthrachinon-α-monosulfosäure.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die Entdeckung und technische Darstellung der Anthrachinon-α-monosulfosäure[2]) — des Isomeren der gewöhnlichen Anthrachinonmonosulfosäure —, welche den HHrn. M. Iljinsky[3]) und Robert E. Schmidt[4]) unabhängig von einander geglückt ist, bedeutet einen wichtigen Fortschritt in der Technik der Anthracenfarbstoffe; zumal erscheint auch der Befund, dass unter dem »katalytischen«[5]) Einfluss

---

[1]) Vergl. Hantzsch, diese Berichte 33, 752 [1900].

[2]) Besser ist diese Säure als Anthrachinon-1-sulfosäure zu bezeichnen, da die griechischen Buchstaben α und β bei Anthracen- und Anthrachinonabkömmlingen in der Litteratur vielfach lediglich als Unterscheidungszeichen für Isomere benutzt worden sind.

[3]) (Früher »Ilinski«.) Diese Berichte 36, 4194 [1903].

[4]) Diese Berichte 37, 66 [1904].

[5]) Die »katalytische« Wirkung dürfte sich nach den Arbeiten von Grignard wie von Dimroth und K. Hofmann wohl bald als ein rein chemischer Vorgang herausstellen.

des Quecksilbers die Sulfurylgruppe eine besondere Stelle, und gerade die früher freigebliebene, zum Eintritt wählt, von weitgehender Bedeutung. Hiernach ist die Frage nicht uninteressant, ob bei der gewöhnlichen bisherigen Sulfirung des Anthrachinons die 1-Stellung wirklich stets unsubstituirt bleibt; und Hr. Dünschmann[1]) hat auch in dem letzten Heft der »Berichte« diese Frage bezüglich der jetzt technisch hergestellten Sulfosäure in dem Sinne beantwortet, dass sich thatsächlich in der als Hauptproduct auftretenden 2-Sulfosäure kleinere Mengen 1-Sulfosäure befinden. Wir sind in der Lage nachzuweisen, dass schon im Jahre 1880 in der technischen Anthrachinonmonosulfosäure kleine Mengen der 1-Sulfosäure vorkamen, und dass darauf auch von dem Einen von uns schon damals ganz scharf hingewiesen worden ist. C. Liebermann und A. Bischof[2]) erhielten nämlich, als sie aus technischer Anthrachinonmonosulfosäure Anthracensulfosäure und daraus durch Cyankaliumdestillation und hierauf folgende Verseifung Anthracenmonocarbonsäure darstellten, neben der ein unlösliches Baryumsalz bildenden Hauptsäure in kleiner Menge ein in kaltem Barytwasser lösliches Isomeres, wozu sie am Schluss ihrer Abhandlung Folgendes bemerken:

»Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass in der hier beschriebenen neuen Anthracencarbonsäure das Carboxyl dieselbe Stellung einnimmt wie das Hydroxyl im Oxyanthrachinon, da die angewendete Anthrachinonsulfosäure beim vorsichtigen Verschmelzen mit Kali hauptsächlich die letztere Verbindung liefert. Dagegen deutet das Vorhandensein der zweiten Anthracencarbonsäure, in allerdings untergeordneter Menge, darauf hin, dass in unserem Ausgangsmaterial — einer von den HHrn. Meister, Lucius und Brüning zur Alizarindarstellung benutzten Monosulfosäure —, in welchem man bisher nur die zum Oxyanthrachinon gehörige Sulfosäure annahm, auch die zum Erythrooxyanthrachinon führende Sulfosäure enthalten ist. Beim Verschmelzen dieser fabrikmässigen Sulfosäure mit Kali haben wir allerdings bisher Erythrooxyanthrachinon nicht erhalten; es ist aber möglich, dass dieses sich durch leichtes Verschmelzen zu Alizarin der Beobachtung entzieht.«

Liebermann und Bischof's barytlösliche Säure war übrigens identisch mit der schon vorher von C. Liebermann und G. v. Rath[3]) aus Anthracen über die Anthracensulfosäure dargestellten Anthracencarbonsäure, von der auch nachgewiesen war, dass sie das Carboxyl in einem der Benzolkerne enthielt, und die also nur die α-Carbonsäure sein konnte. Als α-Carbonsäure ist sie später einwandfrei von Graebe und Blumenfeld[4]) identificirt worden, welche

[1]) Diese Berichte 37, 331 [1904]. [2]) Diese Berichte 13, 47 [1880].
[3]) Diese Berichte 8, 246 [1875]. [4]) Diese Berichte 30, 148 [1897].

dieselbe synthetisch aus Hemimellithsäure darstellten. Den Schmelzpunkt fanden sie bei 245°.

Der schlüssige Beweis, dass die von Liebermann und Bischof als Nebenproduct gewonnene barytlösliche Säure von der Anwesenheit von Anthrachinon-1-sulfosäure in der damaligen Handelssäure herrührte, lies sich jetzt von der reinen Anthrachinon-α-sulfosäure[1]) aus leicht erbringen. Wir haben Letztere zunächst in der von Liebermann und Bollert[2]) angegebenen Weise zu anthracensulfonsaurem Natrium, welche Verbindung unterdessen auch Hr. Robert E. Schmidt (l. c.) so dargestellt hat, reducirt. Schneeweisses, in Wasser nicht allzu leicht lösliches Salz.

0.1854 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.0482 g Na_2SO_4. — 0.2335 g Sbst.: 0.1952 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_9SO_3Na$. Ber. Na 8.21, S 11.43.
Gef. » 8.41, » 11.48.

Dieses Salz wurde mit seinem 2—3-fachen Gewicht pulvrigem Cyankalium aus kleinen Glaskugeln mit niedrigem Ansatzrohr und angeschmolzener Anschütz'scher Vorlage destillirt, wobei das rohe Nitril (ca. 5.5 g aus 10 g Natriumsalz) als gelbe, erstarrende Masse überging. Das Rohnitril wurde durch mehrtägiges Kochen mit starkem alkoholischen Kali verseift, der Alkohol verjagt, mit Wasser aufgenommen und filtrirt. Aus dem alkalischen Filtrat fällt auf Salzsäurezusatz die Anthracencarbonsäure in den bekannten eigelben Flocken aus. Kaltes Barytwasser löst sie fast vollkommen; wenige Procente unlöslichen Baryumsalzes stammten hier offenbar von einer geringen Verunreinigung des angewandten anthrachinon-α-sulfosauren Natriums an β-sulfosaurem Natrium her. Die barytlösliche Säure war in Alkohol und Essigester leicht löslich, aus denen sie in hübschen, sternförmig gruppirten, gelben Prismen vom Schmp. 245° auskrystallisirte.

0.1833 g Sbst.: 0.5445 g CO_2, 0.0747 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_2$. Ber. C 81.08, H 4.50.
Gef. » 81.01, » 4.87.

Die Anthracencarbonsäure aus dem anthrachinon-α-sulfosauren Natrium ist daher mit der Säure von Liebermann und v. Rath und der Nebensäure von Liebermann und Bischof identisch.

Organ. Laboratorium d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

[1]) Für prächtige Präparate von anthrachinon-α-sulfonsaurem Kalium und Natrium bin ich Hrn. Dr. Robert E. Schmidt (Elberfelder Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.), sowie Hrn. Dr. H. Laubmann (Höchster Farbwerke) zu bestem Danke verpflichtet.

[2]) Ann. d. Chem. 212, 57. [1881].

100. August Klages und Richard Sautter: Ueber optisch active Benzolkohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Für die Synthese optisch activer Benzole kommen zwei Methoden in Betracht: die Spaltung racemischer Kohlenwasserstoffe in ihre Antipoden, und die Einführung optisch activer Reste in den Benzolkern. Die erste Methode verlangt zu ihrer Durchführung Kohlenwasserstoffe mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der Seitenkette. Mit Ausnahme des *sec.*-Butylbenzols, das zudem noch aus Bromoäthylbenzol und Zinkäthyl oder aus *n*-Butylchlorid, Benzol und $AlCl_3$ bereitet war, kannte man keinen Kohlenwasserstoff dieser Art. Erst neuerdings sind das *sec.*-Butylbenzol, $C_6H_5.CH(CH_3).C_2H_5$, sowie andere Kohlenwasserstoffe mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen leicht zugänglich geworden, seit man gelernt hat, sie aus 1[1]-alkylirten Styrolen durch Reduction mit Natrium und Alkohol zu bereiten[2]). Derartig gewonnene Kohlenwasserstoffe sind ausserordentlich rein und in Bezug auf ihre Constitution völlig sicher.

Die Benzolkohlenwasserstoffe lassen sich aus nahe liegenden Gründen nach den von Pasteur ersonnenen Methoden durch Pilzaussaat, fractionirte Krystallisation oder mit Hülfe optisch activer Verbindungen nicht spalten. Es ist vielmehr nöthig, sie zunächst in racemische Basen oder Säuren zu verwandeln, um sie dann mit Hülfe einer der drei Methoden zu zerlegen. Dazu schienen uns die Sulfosäuren des *sec.*-Butyl- und *sec.*-Amyl-Benzols, $C_6H_5.CH(CH_3).C_3H_7$, geeignet, aus denen wir durch Abspaltung der Sulfogruppe die entsprechenden optisch activen Benzole zu erhalten hoffen[3]). Von Bedeutung ist dabei, dass wir bereits an einem anderen Beispiele festgestellt haben, dass optisch active Benzole wenig zur Racemisirung neigen, und weder durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure noch durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf höhere Temperatur ihr Drehungsvermögen einbüssen.

Zur Durchführung der zweiten Methode: Einführung eines optisch activen Restes: haben wir optisch actives Amyljodid be-

[1]) Radziszewsky, diese Berichte 9, 261 [1876]; Schramm, Monatsh. für Chem. 9, 620.

[2]) A. Klages, diese Berichte 35, 2633, 3506 [1902]; 36, 1628, 1633, 3688 [1903].

[3]) Sec. Butylbenzolsulfosaures Ammonium (5:1000) ist in der That ein Nährboden, auf dem Penicillium nach 3 Wochen, ohne Zusatz von Salzen, wächst. Oïdium und Mucor gedeihen ohne Nährsalze weniger gut.

nutzt, das wir aus reinem, optisch activem Amylalkohol ($[\alpha]_D^{18^\circ} = -5.89^\circ$) bereitet haben. Den optisch activen Amylalkohol haben wir uns auf Anrathen Marckwald's nach seiner Nitrophtalester-Methode aus böhmischem Melassefuselöl bereitet. Der optisch active Amylalkohol gehört nach unseren Erfahrungen nicht zu den mit den Hülfsmitteln des wissenschaftlichen Laboratoriums leicht zugänglichen Substanzen. Man kann ruhig sagen, dass die Darstellung des reinen Alkohols für den nicht vollständig damit Vertrauten eine Aufgabe ist, die einen gewissen Grad von Sorgfalt und Geschicklichkeit voraussetzt, denn die Ausbeute an reinem, optisch activem Alkohol beträgt nach dieser Methode nur etwa 2 pCt. von den im Rohfuselöl vorhandenen, bezw. 7—8 pCt. von einem durch Behandeln mit Salzsäure angereicherten 76-proc. Amylalkohol. Die Herstellung von 85 g reinem, optisch activem Alkohol, die der Eine von uns (Sautter) ausführte, erforderte einschliesslich der Darstellung von 2 kg 3-Nitrophtalsäure, und ohne dass unvorhergesehene Complicationen eintraten, einen Zeitaufwand von 5 Monaten.

Aus 20 L bömischem Fuselöl (aus Rübenzuckermelassesprit) wurden mittels eines $1^1/_2$ m hohen, mit Asbest umkleideten Aufsatzes 8800 g Amylalkohol, Sdp. 127—130°, gewonnen, in Portionen, deren Drehungswinkel sich bewegte zwischen $\alpha_D = -4.06^\circ$ und $\alpha_D = -5.9^\circ$ [l = 2] (entsprechend 42—61 pCt. des activen Bestandtheils). Der gesammte Alkohol wurde in Sektflaschen der Esterification mit Salzsäuregas unterworfen, wobei je 4 Stunden auf 100° erhitzt wurde; von den insgesammt 63 Füllungen ging keine einzige durch Zerspringen des Glases verloren. So erhielten wir 1450 g unveresterten Amylalkohol vom Drehungsvermögen $\alpha_D = -7.46^\circ$ [l = 2], entsprechend einem Gehalt von 76 pCt. optisch activen Alkohols; als Nebenproduct entstanden dabei 6 kg Amylchlorid. Durch successives Verestern mit 1483 g 3-Nitrophtalsäure und fractionirte Krystallisation des Esters aus Benzol resultirten 307 g der activen Estersäure vom Schmp. 111—112° (nach Marckwald 113.5—114.5°), die selbst nach wochenlang fortgesetztem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr änderten: grosse, gelbliche, glasglänzende Rhomboëder. Der Schmelzpunkt war genau nach Marckwald im Glycerinbade mit Metallrührer bestimmt worden; für 1° Erhöhung 3—4 Minuten. Bei der Veresterung wurde das Verhältniss von Alkohol und Säure genau nach den Angaben Marckwald's (diese Berichte 34, 479) gewählt, trotzdem gestaltete sich die Entmischung nach Gewinnung der 307 g Estersäure so mühevoll, dass die Krystallisation nicht weiter verfolgt wurde. Durch Verseifen wurden 85 g reinen,

activen Alkohols vom Sdp. 128° und Drehungsvermögen: $\alpha_D^{18°} = -9.62^0$ [l = 2] erhalten, das spec. Drehungsvermögen berechnete sich zu $[\alpha]_D^{18°} = -5.89^0$, kurz, wir erhielten den reinen, activen Amylalkohol, wie ihn Marckwald[1]) beschrieben hat. Die Ausbeute, 7.8 pCt, deckt sich ungefähr mit den Angaben Marckwald's, der aus 700 g 62-proc. Amylalkohol 78 g der reinen Estersäure gewann, die theoretisch 22 g Amylalkohol liefern sollte..

Das optisch active Amyljodid haben wir nach dem Vorgange Just's durch Sättigen des Alkohols mit trockenem Jodwasserstoff und kurzes Erwärmen der Lösung auf 100° dargestellt. Die Ausbeute betrug 65 pCt., nicht fast 100 pCt. wie Just angiebt.

Die erhaltenen Constanten weichen erheblich von den bisher bekannten ab. Um aber ganz sicher zu sein, dass wir reines, optisch actives Amyljodid unter den Händen hatten, haben wir einen Theil durch feuchtes Silberoxyd in den Alkohol übergeführt, dessen Drehungsvermögen das ursprüngliche war. Somit sind folgende Constanten diejenigen des reinen, optisch activen Amyljodids:

$l = 1$; $t = 15^0$, $\alpha_D = + 8^0 48'$, $[\alpha]_D = + 5.78^0$, $[M]_D = + 11.44^0$.
$l = 2$; $t = 12^0$, $\alpha_D = + 17^0 58'$, $[\alpha]_D = + 5.88^0$, $[M]_D = + 11.64^0$.
$l = 2$; $t = 16^0$, $\alpha_D = + 17^0 28'$.

$d_4^{15} = 1.5232$, $n_D = 1.4981$, M.-R. ber. 38.18, gef. 38.10.

$d_4^{12} = 1.5287$, $n_D = 1.5007$, M.-R. ber. 38.18, gef. 38.13.

0.1256 g Sbst.: 0.1486 g AgJ.

$C_5H_{11}J$. Ber. J 64.09. Gef. J 63.93.

Optisch actives Amyljodid siedet unter 760 mm Druck bei 148° (i. D.).

Die Differenzen mit den Angaben früherer Autoren ergeben sich aus der Uebersicht auf S. 652:

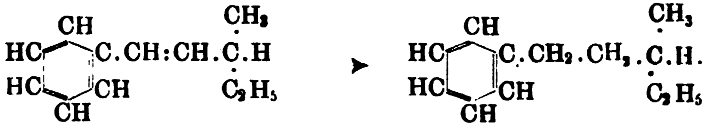
Im Siedepunkt und im spec. Gewicht zeigen sich gegen die früheren Werthe bedeutende Abweichungen. Die Daten Le Bel's für das Drehungsvermögen seines Alkohols und des daraus bereiteten Jodids lassen auf ein Product von ca. 95 pCt. activen Bestandtheils schliessen; demnach hätte dieser Autor schon ein nahezu reines, actives Jodid in den Händen gehabt. Dem widerspricht aber die bedeutende Differenz im Siedepunkt und im spec. Gewicht. Marckwald hat bereits (diese Berichte 34, 479 [1901]) auf eine gewisse Unsicherheit der Le Bel'schen Angaben hingewiesen.

---

[1]) Diese Berichte 34, 479 [1901].

Jahr	$C_5H_{11}OH$ α_D	C_5H_7J α_D	d	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	Sdp.	Autor
1874	— 4° 07′ [l = 1]	+ 8° 40′ [l = 1]	—	—	—	144—145°	Le Bel, Bull. [2] 21, 543
1876	— 4° 38′ [l = 1]	+ 8° 13′ + 8° 20′ [l = 1]	1.54 [15°]	+ 5.34° + 5.41°	—10.57° —10.71°	144—145°	Le Bel, Bull. [2] 25, 545
1888	— 4.6° [l = 2]	+ 7° 51′ [l = 2] bei 16°	1.544 [16°]	+ 2.54° [16°]	+ 5.03°	144—145°	Just, Ann. 220, 150
1894	$[\alpha]_D$ = — 4.4°	+ 5° 58′ [l = 1]	1.48	+ 3.77°	+ 7.46°	139—144° [B = 727]	Mlle J. Welt, Bull. [3] 11, 1178
1894	—	—	1.538 [20°]	+ 4.55°	+ 9.00°	144—146°	Walden, Z. phys. Ch. 15, 647
1896	$[\alpha]_D$ = — 4.4°	—	—	+ 3.79°	+ 7.50°	—	Guye und Chavanne, Bull. [3] 15, 192
—	—	—	1.5068 [21°]	+ 4.28°	+ 8.47°	146—147°	Kondakow-Goldberg, Ж 28, 807
1904	$[\alpha]_D$ = — 5.89°	+ 8° 48′ [l = 1]	1.5232 [15°]	+ 5.78° [15°]	+11.44°	148°	Klages u. Sautter

Das active Amyljodid wurde nach der Grignard'schen Reaction mit Benzaldehyd in Wechselwirkung gebracht, und das entstandene Gemisch von secundärem Carbinol und Styrol zuerst mit Salzsäuregas und dann mit Pyridin [1]) behandelt. Das erhaltene optisch active Hexenylbenzol wurde durch Behandeln mit Natrium und Alkohol [2]) zu optisch activem Hexylbenzol (Metho-(1³)-pentylbenzol) reducirt:



$[\alpha]_D^{15^\circ} = +50.3^\circ$ $\qquad$ $[\alpha]_D^{14.5^\circ} = +17.2^\circ$.

Das Drehungsvermögen des optisch activen Hexenylbenzols ist etwa so gross wie dasjenige des Camphers, dasjenige des activen Hexylbenzols ist ganz bedeutend kleiner. Es ergiebt sich daraus, wieviel stärker der Benzalrest $C_6H_5.CH$: auf das Drehungsvermögen einwirkt als der gesättigte Benzylrest, $C_6H_5.CH_2$., mit anderen Worten: es zeigt sich auch an diesem einfachen Beispiele

[1]) A. Klages, diese Berichte 35, 2245 [1902].

[2]) Diese Berichte 35, 2633 [1902] etc.

der intensive Einfluss, den der Eintritt einer Aethylendoppelbindung auf das Drehungsvermögen einer Substanz ausübt. Walden hat diesen Einfluss bei einer Reihe von complicirten Säureestern nachgewiesen und z. B. beim Uebergange von Zimmtsäure- in Hydrozimmtsäure-Amylester eine Abnahme um fast ein Drittel des ursprünglichen Werthes constatirt.

Actives Metho-(1³)-penten-(1¹)-yl-benzol,

$$C_6H_5.CH:CH.\overset{*}{C}H(CH_3).C_2H_5.$$

1 Mol. Amyljodid (20 g) wurden mit 1 Mol. (2.4 g) Magnesium und 60 g absolutem Aether in Reaction gebracht und zu der klaren, auf 0° abgekühlten Lösung allmählich eine Lösung von 12 g Benzaldehyd in Aether gefügt. Nach einiger Zeit schied sich die Magnesiumdoppelverbindung am Boden des Gefässes als Oel ab. Das Reactionsproduct wurde mit Eis und etwas Essigsäure zersetzt, und die ätherische Lösung energisch mit Bisulfit behandelt, um den unveränderten Benzaldehyd zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das rückständige Oel im Vacuum destillirt. Es ging zunächst ein geringer Verlauf bei 60—70° über (15 mm), dann destillirte der Rest zwischen 110—130° unter deutlicher Wasserabspaltung. Zur Orientirung wurde eine Probe des Oeles vom Sdp. 126° bei 15 mm Druck untersucht.

$$d_{4^0}^{12^0} = 0.9146,\quad n_D = 1.5243,\quad [\alpha]_D^{12^0} = +43.0^0.$$

0.195 g Sbst.: 0.6218 g CO_2, 0.1752 g H_2O

$C_{12}H_{18}O$.	Ber.	C 80.82,	H 10.18.
$C_{12}H_{16}$.	»	» 89.91,	» 10.09.
	Gef.	» 86.96,	» 10.07.

Die Fraction vom Sdp. 110—130° enthielt also in der Hauptsache actives Hexenylbenzol neben dem Carbinol $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).C_2H_5$.

Die Ausbeute betrug nur 8 g. Als Nebenproducte wurden erhalten: unveränderter Benzaldehyd und wahrscheinlich Diamyl, $C_{10}H_{22}$, das im wesentlichen den Vorlauf darstellt und durch seine Bildung einen Theil des Amyljodids der Reaction entzieht. Bei der Grignardschen Reaction reagiren die höheren Alkyljodide erfahrungsgemäss oft im Sinne dieser Reaction:

$$C_5H_{11}MgJ + C_5H_{11}J = MgJ_2 + C_{10}H_{22},$$

und bei Verwendung von Cetyljodid lassen sich, wie der Eine von uns gelegentlich fand, stets erhebliche Mengen von Dicetyl isoliren.

Um reines Hexenylbenzol zu gewinnen, haben wir die Fraction in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt und das entstandene Chlorid mit trocknem Pyridin im Rohre auf 125° erhitzt. Durch Ein-

giessen in verdünnte Salzsäure wurde das entstandene Hexenylbenzol abgeschieden, das nach sorgfältigem Waschen und Trocknen im Vacuum destillirt wurde. Sdp. 100—103° bei 9 mm Druck.

$$d_{4^\circ}^{15^\circ} = 0.8906 \quad n_D = 1.5277 \quad \text{M.-R. } C_{12}H_{16} \, 4 = 53.7, \quad \text{gef.} = 55.4.$$

$$[\alpha]_D^{15^\circ} = + 50.3^\circ, \quad [M]_D^{15^\circ} = + 80.56^\circ.$$

Optisch actives Hexenylbenzol ist ein farbloses, leicht flüssiges Oel von süsslichem Geruch (an Diphenylmethan erinnernd). Es addirt energisch Brom und bildet damit ein Dibromid $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(CH_3).C_2H_5$, das aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 91—92° krystallisirt. Das Dibromid ist optisch activ. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; ebenso in Ligroïn. Das Drehungsvermögen wurde in Chloroform bestimmt.

0.1120 g Sbst.: 0.1320 g AgBr.

$C_{12}H_{16}Br_2$. Ber. Br 49.96. Gef. Br. 50.15.

Chloroform: $c = 0.1272$, $[\alpha]_D^{15^\circ} = + 32.1^\circ$.

Actives Metho (1³)-pentylbenzol,

$$C_6H_5.CH_2.CH_2\overset{*}{C}H(CH_3).C_2H_5.$$

Optisch actives Hexylbenzol entsteht bei der Reduction des Hexenylbenzols mit der doppelten Gewichtsmenge Natrium und Alkohol in guter Ausbeute. Es wurde mit 2-proc. Permanganatlösung auf der Schüttelmaschine behandelt und dann im Vacuum destillirt. Es siedet von 90—91° bei 9 mm Druck und bei 220° (i. D.) unter 757 mm. Es ist ein farbloses Oel von cymolartigem Geruch, das Brom nicht entfärbt und gegen Permanganat in alkoholischer Lösung beständig ist.

$$d_{4^\circ}^{14.5^\circ} = 0.8644 \quad n_D = 1.4896 \quad C_{12}H_{18} \, 3 \ \text{M.-R. } 54.1, \quad \text{gef. » } 54.2$$

$$[\alpha]_D^{14.5^\circ} = + 17.20^\circ.$$

In Schwefelsäure von 6 pCt. Anhydrid löst sich das Hexylbenzol bei etwa 40° vollständig auf. Beim Eingiessen in wenig Wasser scheidet sich die Sulfosäure des Hexylbenzols als ein Oel ab, das sich in viel Wasser klar löst. Diese Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes ebenfalls nach rechts. Beim Versetzen mit concentrirter Kochsalzlösung entsteht nach einiger Zeit eine voluminöse Fällung des Natriumsalzes, mit Magnesia oder Kupfersulfatlösungen entstehen dagegen keine Ausscheidungen der entsprechenden Salze. Beim Neutralisiren der heissen Lösung mit Baryumcarbonat entsteht ein leicht lösliches, in glänzenden Blättchen krystallisirendes Baryumsalz der Sulfosäure.

Hexylbenzol racemisirt sich weder beim 6-stündigen Erhitzen mit Natriumalkoholat auf dem Wasserbade, noch beim 9-stündigen Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohre auf 160°. Es ist daher die starke Abnahme des Drehungsvermögens beim Uebergange von Hexenyl- in Hexyl-Benzol lediglich eine Folge der Aufhebung der Doppelbindung.

	Sdp.	$d\frac{t^0}{4_0}$	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	n_D	t^0
$C_{12}H_{16}$ Metho-(1³)-penten-(1¹)-yl-benzol	100—103° bei 9.5 mm	0.8906 [15°]	+50.3°	+80.56°	1.5277	15°
$C_{12}H_{18}$ Metho-(1³)-pentylbenzol	90.5—91.5° bei 9.5 mm, 220° bei 757 mm	0.8644 [14.5°]	+17.2°	+27.89°	1.4896	14.5°

Ueber den Einfluss, den Kernsubstituenten auf das Drehungsvermögen der Benzole ausüben, wird in der nächsten Mittheilung berichtet werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

101. A. Bistrzycki und Joseph Gyr: Ueber die Abspaltung von Kohlenoxyd aus tertiären Säuren mittels concentrirter Schwefelsäure (Darstellung von Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol).

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Gemeinsam mit C. Herbst hat der Eine von uns[1]) gezeigt, dass die *p*-Oxytriphenylessigsäure beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure glatt Kohlenoxyd abspaltet und in *p*-Oxytriphenylcarbinol übergeht und zwar schon bei Zimmertemperatur, während die analoge Reaction bei einem Dibromderivat der obigen Säure erst bei etwa 50° eintritt. Die *o*- und die *m*-Kresyldiphenylessigsäure erfahren diese Abspaltung von Kohlenoxyd ebenfalls leicht[2]).

Um den Geltungsbereich dieser merkwürdigen Reaction[3]) festzustellen, ist im unterzeichneten Laboratorium eine Anzahl von Unter-

[1]) Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 34, 3073 [1901].

[2]) Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte 36, 3558 [1903].

[3]) Andere, jedoch nicht analoge Kohlenoxyd-Abspaltungen sind beobachtet worden bei der Destillation von Oxalessigestern (W. Wislicenus, diese Berichte 27, 793 [1894]) und beim Uebertreiben des α-Brom-Propionyl-Phenylessigesters mit Wasserdampf (Dimroth und Feuchter, diese Be-

suchungen im Gange. Wir haben zunächst die leicht darstellbare Diphenyl-*p*-tolylessigsäure von Bistrzycki und Wehrbein[1]) in dieser Richtung näher studirt.

Diphenyl-*p*-tolyl-carbinol, $(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3).OH$.

Nach dem Uebergiessen von 10 g fein gepulverter Diphenyl-*p* tolylessigsäure mit ungefähr 250 ccm destillirter Schwefelsäure geht Erstere beim Umrühren unter Kohlenoxydentwickelung alsbald in Lösung. Wird diese klare, braunrothe Lösung nach mehrstündigem Stehen unter Umrühren in kaltes Wasser (2 L) gegossen, so werden weissliche Flocken abgeschieden, die sich allmählich als schwach bräunlich gefärbter Niederschlag zu Boden setzen. Kocht man dieses auf Thon getrocknete Rohproduct in Benzollösung einige Zeit unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt und lässt den grössten Theil des Benzols verdunsten, so erhält man farblose, octaëderähnliche Doppelpyramiden vom Schmp. 72—73°. Die Analyse erweist, dass das erwartete Carbinol vorliegt.

0.2042 g Sbst.: 0.6576 g CO_2, 0.1298 g H_2O. — 0.1986 g Sbst.: 0.6386 g CO_2, 0.1226 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.59, H 6.57.
Gef. » 87.82, 87.70, » 7.06, 6.86.

Dass die Reaction quantitativ vor sich geht, folgt nicht nur aus der erhaltenen Ausbeute an rohem Carbinol, die etwa 90 pCt. der theoretisch möglichen beträgt, sondern auch aus der quantitativen Bestimmung des abgespaltenen Kohlenoxyds, das mit Hülfe eines Kohlendioxydstromes über Kalilauge im Apparat von H. Schiff[2]) aufgefangen und gemessen wurde[3]).

0.688 g Sbst.: 61.2 ccm CO (21°, 715 mm).

$C_{21}H_{18}O_2$ — CO. Ber. CO 9.27. Gef. CO 9.56.

Versuche, das Diphenyl-*p*-tolylcarbinol auch durch einstündiges Erhitzen der Diphenyltolylessigsäure auf 20° über ihren Schmelzpunkt zu erhalten, blieben resultatlos; die Säure zeigte sich danach unverändert.

Beim Destilliren unter stark vermindertem Druck (12 mm) erleidet das Carbinol eine geringe Zersetzung. Der Siedepunkt ist in

richte 36, 2252 [1903]). Auch sei erinnert an die Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser beim Erwärmen von α-Oxysäuren mit concentrirter Schwefelsäure (vergl. v. Pechmann, Ann. d. Chem. 264, 261 [1891]).

[1]) Diese Berichte 34, 3080 [1901]. [2]) Diese Berichte 13, 883 [1880].

[3]) Die bis hierher beschriebenen Versuche habe ich zuerst gemeinsam mit Hrn. A. Schick ausgeführt, alle weiteren in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. J. Gyr.

Folge dessen nicht scharf; er lag ungefähr bei 227°. Das etwas grünlich gefärbte Destillat bestand aus fast reinem Carbinol. — In den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Carbinol schon in der Kälte leicht löslich, in kaltem Ligroïn ziemlich leicht. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, färbt es sich zunächst braunorange und liefert dann eine Lösung von grünstichiger Orangefarbe. Die Lösung in Eisessig ist farblos; auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure färbt sie sich gelb, auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure bräunlich gelb[1]).

Um die Constitution der Verbindung als Diphenyl-tolylcarbinol vollkommen sicher zu stellen, wurde sie oxydirt. Es war ja nämlich noch nicht ganz streng bewiesen, dass die Säure, aus der das Carbinol erhalten wurde, wirklich eine Diphenyl-tolylessigsäure und nicht etwa die isomere Benzyl-diphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2C(CH_2.C_6H_5).COOH$, wäre. Im letzteren Falle wäre das Product der Kohlenoxydabspaltung ein Benzyldiphenylcarbinol und müsste bei der Oxydation ein Benzoyl-diphenylcarbinol (eventuell Benzophenon) liefern. Der Versuch hat aber ergeben, dass bei der Oxydation eine Triphenylcarbinolcarbonsäure entsteht, wie es von einem Diphenyltolylcarbinol zu erwarten ist. Damit ist nicht nur die Constitution des Carbinols, sondern auch die der Säure, aus der es erhalten wurde, gesichert.

Dass letztere Säure, wie auch das Carbinol als *p*-Tolylderivate anzusprechen sind, war a priori anzunehmen. Es wird überdies mit Bestimmtheit erwiesen sowohl durch die Ueberführung des Carbinols in Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure und Diphenyl-*p*-tolylmethan, wie auch durch die am Schlusse beschriebene Synthese des Carbinols aus *p*-Toluylsäureester.

Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure,

$$(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(C_6H_4.\overset{(4)}{C}OOH).OH.$$

3 g Diphenyl-*p*-tolylcarbinol wurden mit einem Gemisch aus 12 g Kaliumbichromat, 18 g reiner Schwefelsäure und ungefähr 25 ccm Wasser drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei sich auf der Flüssigkeit eine schwarze, zähe, beim Abkühlen rasch erstarrende Masse ausschied. Diese wurde zerrieben, mit Wasser gut ausgewaschen und mit sehr verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrirten, schwach gelblich gefärbten Lösung fiel auf Salzsäurezusatz eine Säure in weissen Flocken aus, welche nach dem Trocknen und Umkrystal-

[1]) Vergl. Gomberg, diese Berichte 36, 385 [1903], Anm.

lisiren aus Benzol in mikroskopischen, kurzen Nädelchen erhalten wurde[1]).

0.2035 g Sbst.: 0.5855 g CO_2, 0.0962 g H_2O. — 0.2015 g Sbst.: 0.5824 g CO_2, 0.0960 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.95, H 5.26.
Gef. » 78.47, 78.83, » 5.25, 5.29.

Die Analyse stimmt auf die erwartete Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure, die bereits von Hemilian[2]) und dann von O. Fischer und Albert[3]) erhalten worden ist. Unsere Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren bei 187°, wie Hemilian angegeben hatte; doch stieg der Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisiren aus Benzol bis auf 200° (Fischer und Albert: 200°). Die Säure blieb übrigens — entgegen der Hemilian'schen Angabe — selbst bei halbstündigem Erhitzen auf 270° (Badtemperatur) im wesentlichen unverändert.

Um die Identität der vorliegenden Säure mit der von Hemilian ganz sicher zu stellen, haben wir unsere Säure durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser in das Baryumsalz übergeführt, das nach letzterem Autor mit 7 Molekülen Wasser krystallisiren soll. Auch das von uns erhaltene Salz besass diesen Krystallwassergehalt, sowie die von Hemilian angegebenen physikalischen Eigenschaften.

0.3283 g Sbst. (lufttrocken): 0.0463 g H_2O.

$(C_{20}H_{15}O_3)_2Ba + 7aq$. Ber. H_2O 14.49. Gef. H_2O 14.10.

0.2562 g Sbst. (krystallwasserfrei): 0.0781 g $BaSO_4$.

$(C_{20}H_{15}O_3)_2Ba$. Ber. Ba 18.44. Gef. Ba 17.94.

Wird das Baryumsalz mit Salzsäure zersetzt, so scheidet sich die Säure unverändert aus und zeigt, aus Benzol umkrystallisirt, wieder den Schmp. 200°.

Diphenyl-*p*-tolylmethan, $(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}H(C_6H_4.\overset{(1)}{C}H_3)$.

Die Reduction des Diphenyl-*p*-tolylcarbinols zu dem bereits von E. und O. Fischer[4]) auf anderen Wegen (s. unten) erhaltenen Diphenyl-*p*-tolylmethan vollzieht sich leicht und mit beinahe quantitativer Ausbeute, wenn man eine Lösung des Carbinols in Eisessig mit geraspeltem Zink zwei bis drei Stunden kocht, filtrirt und mit viel Wasser versetzt. Der allmählich in Flocken sich ausscheidende, weisse Niederschlag wurde getrocknet und aus Methylalkohol umkrystallisirt. Schmp. 69—70°.

[1]) Alle Verbrennungen erfolgten im Platinschiffchen unter langem Erhitzen im Sauerstoffstrom.

[2]) Diese Berichte 7, 1210 [1874]. [3]) ibid. 26, 3081 [1883].

[4]) Ann. d. Chem. 194, 263 und 265 [1878].

0.2011 g Sbst.: 0.6825 g CO_2, 0.1267 g H_2O.

$C_{20}H_{18}$. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. » 92.56, » 7.00.

Die Löslichkeitsverhältnisse entsprechen den Angaben von E. und O. Fischer, welche den Schmp. 71° gefunden haben.

Schon Hemilian[1]) hatte versucht, das Diphenyltolylmethan durch Condensation von Benzhydrol und Toluol mit Hilfe von Phosphorpentoxyd darzustellen; er erhielt es dabei in unreinem Zustande als Flüssigkeit, aus welcher erst E. und O. Fischer (l. c.) das reine Diphenyl-*p*-tolylmethan abzuscheiden vermochten. Wir haben nun gefunden, dass die letztere Condensation ohne weiteres ein sehr reines Product liefert, wenn man als condensirendes Mittel Zinntetrachlorid anwendet.

2 g Benzhydrol werden in warmem Toluol gelöst und 2 g Zinntetrachlorid zugegeben, wobei die Lösung eine schwache Gelbfärbung annimmt. Nach einstündigem Kochen lässt man das Gemisch erkalten, wäscht es mit Wasser, hebt die Toluolschicht ab und schüttelt sie zur Entfernung der letzten Spuren Zinntetrachlorid mit Sodalösung durch. Die wiederum abgehobene und filtrirte Toluolschicht hinterlässt beim Eindunsten in sehr guter Ausbeute einen weissen Krystallbrei, welcher nach dem Trocknen aus Ligroïn sehr leicht in Nadeln vom Schmp. 69—70° krystallisirt. Mit concentrirter Schwefelsäure zerrieben, bleiben die Krystalle ungefärbt und gehen nicht merklich in Lösung.

0.2850 g Sbst.: 0.9714 g CO_2, 0.1800 g H_2O.

$C_{20}H_{18}$. Ber. C 93.02, H 6.98.

Gef. » 92.96, » 7.02.

p-Oxytriphenyl-*p*'-tolylmethan,

$$(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(C_6H_4.\overset{(4')}{CH_3})(C_6H_4.\overset{(4)}{OH}).$$

Versetzt man in der Weise, wie es v. Baeyer und Villiger[2]) für die Condensation von Triphenylcarbinol und Phenol angegeben haben, eine Lösung von 3 g Diphenyl-*p*-tolylcarbinol und 9 g Phenol in 70 ccm Eisessig mit 15 g reiner Schwefelsäure und lässt die rothbraune Mischung einige Tage stehen, so fällt auf Wasserzusatz ein schwach rothbraunes, öliges Product aus, das bei längerem Zerreiben mit Wasser erstarrt. Die Rohausbeute ist qantitativ. Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in mikroskopischen, weissen Nädelchen oder wetzsteinförmigen Kryställchen vom Schmp. 201°, die in Aether, Eisessig, Benzol sehr leicht, in kaltem Alkohol schwerer, in Ligroïn erst beim Erwärmen erheblich löslich sind.

---

[1]) Diese Berichte 7, 1209 [1874]; vergl. auch 16, 2369 [1883].

[2]) Diese Berichte 35, 3018 [1902].

0.1875 g Sbst.: 0.6120 g CO_2, 0.1088 g H_2O.

$C_{26}H_{22}O$. Ber. C 89.14, H 6.29.
Gef. » 89.02, » 6.45.

Die Verbindung löst sich in kochender normaler Kalilauge zu einer trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten gallertartig erstarrt. Fügt man dann Wasser hinzu, so geht diese Gallerte — offenbar das Kaliumsalz — in freies *p*-Oxytriphenyl-*p'*-tolylmethan über, das sich als Pulver ausscheidet. Diese hydrolytische Spaltung erfolgt in der Kälte allmählich, beim Erwärmen rasch; sie ist so gut wie vollständig, da die filtrirte, alkalische Mutterlauge beim Ansäuern kaum getrübt wird. Auch auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Natriumäthylat zu der absolut-alkoholischen Lösung der Substanz fällt kein festes Natriumsalz aus; durch Zusatz von Wasser erfolgt Abscheidung der unveränderten Substanz. Ebensowenig konnte auf dem von v. Baeyer und Villiger eingeschlagenen Wege, nämlich durch Versetzen der ätherischen Lösung mit Kalilauge (bezw. Natriumäthylat und wenigen Tropfen Wasser) ein festes Salz erhalten werden.

Zwar spricht schon das Verhalten gegen kochende normale Kalilauge für die Formel $(C_6H_5)_2C(C_6H_4.CH_3)(C_6H_4.OH)$. Um aber die Anwesenheit eines Phenolhydroxyls noch weiter zu beweisen, wurde die Substanz acetylirt.

p-Acetoxytriphenyl-*p'*-tolylmethan,

$$(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(C_6H_4.\overset{(4')}{C}H_3)(C_6H_4.\overset{(4)}{O}.COCH_3),$$

wurde durch kurzes Kochen des *p*-Oxytriphenyl-*p'*-tolylmethans mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat erhalten. Weisse Nadeln vom Schmp. 135° (aus Alkohol).

0.2107 g Sbst.: 0.6622 g CO_2, 0.1183 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$. Ber. C 85.71, H 6.12.
Gef. » 85.72, » 6.24.

Die Löslichkeitsverhältnisse ähneln denen des Oxymethankörpers. Wird die Verbindung durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali entacetylirt und die Lösung mit viel Wasser versetzt, so fällt wieder das freie *p*-Oxytriphenyl-*p'*-tolylmethan (Schmp. 201°) direct aus.

Zum Vergleiche mit Letzterem haben wir auch das *p*-Oxytetraphenylmethan von v. Baeyer und Villiger dargestellt. Es erwies sich als kaum löslich in wässrigen Alkalien. Sein Natriumsalz erhielten wir in Form schöner Nadelbüschel, als wir die ätherische Lösung des Phenolkörpers mit Natriumäthylat und einigen

Tropfen Wasser versetzten[1]). Es wird, abfiltrirt und mit kaltem Wasser versetzt, leicht und vollständig hydrolysirt. — Zum weiteren Vergleiche stellten wir vom *p*-Oxytetraphenylmethan auch das noch nicht bekannte Acetylderivat her und zwar in der gleichen Art wie das vorige.

p-Acetoxy-tetraphenylmethan, $(C_6H_5)_3\overset{(1)}{C}(C_6H_4.\overset{(4)}{O}.COCH_3)$, büschelförmig vereinigte Nädelchen vom Schmp. 175° (aus Alkohol). Sie sind schon in der Kälte leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Eisessig und Alkohol; in Aether und Ligroïn lösen sie sich in der Wärme.

0.2005 g Sbst.: 0.6265 g CO_2, 0.1063 g H_2O. — 0.2330 g Sbst.: 0.7300 g CO_2, 0.1233 g H_2O.

$C_{27}H_{22}O_2$. Ber. C 85.72, H 5.82.
Gef. » 85.22, 85.45, » 5.89, 5.88.

Nach dem Verseifen des Acetylproductes durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali schied sich auf Zugabe von Wasser zu der Lösung das Kaliumsalz als kleisterähnliche Masse aus, die sich weder filtriren noch mit Wasser auswaschen liess. Das Salz wurde durch kaltes Wasser langsam, durch heisses rasch hydrolysirt.

Diphenyl-*p*-tolyl-chlor-methan, $(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}Cl(C_6H_4.\overset{(4)}{C}H_3)$.

Der Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor vollzieht sich leicht wenn man die concentrirte, ätherische Lösung des Diphenyl-*p*-tolylcarbinols mit trocknem Salzsäuregas sättigt. Das alsbald auskrystallisirende Chlorid wurde aus Aether umkrystallisirt. Rhombenförmige Blättchen vom Schmp. 99°, leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, etwas weniger in Alkohol und Eisessig.

0.2638 g Sbst.: 0.1264 g AgCl.

$C_{20}H_{17}Cl$. Ber. Cl 12.14. Gef. Cl 11.66.

Beim Erhitzen dieses Körpers im Kohlendioxydstrome auf 160° liess sich eine starke Salzsäure-Entwickelung beobachten[2]). Das dabei zurückbleibende Spaltungsproduct wurde noch nicht näher untersucht.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, dass die *p*-Methyltriphenylessigsäure die Kohlenoxydabspaltung ganz ebenso leicht erfährt wie

[1]) Vergl. die Angaben von v. Baeyer und Villiger (a. a. O.) für das Kaliumsalz.

[2]) Wie beim Triphenylchlormethan; vergl. E. und O. Fischer, Ann. d Chem. 194, 257 [1878].

die bisher untersuchten *p*-Oxytriphenylessigsäuren. Es wurde nun noch in dieser Beziehung das Verhalten einer *p*-carboxylirten Triphenylessigsäure studirt, die sich leicht darstellen liess durch Oxydation der Diphenyl-*p*-tolylessigsäure.

p-Carboxy-triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2\overset{(1)}{C}(C_6H_4.\overset{(4)}{COOH}).COOH$.

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 10 g Diphenyl-*p*-tolylessigsäure in verdünnter Sodalösung lässt man ganz allmählich eine 3 procentige Lösung von 12.5 g Kaliumpermanganat hinzutropfen und erwärmt dann zur Vollendung der Reaction noch etwa 2 Stdn. Der Ueberschuss von Kaliumpermanganat wurde durch Zugabe von Methylalkohol entfernt, das ausgeschiedene Mangandioxydhydrat abfiltrirt und die gebildete Dicarbonsäure aus dem Filtrat durch verdünnte Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute an schwach gelblich gefärbtem Rohproduct beträgt 10 g. Die Säure krystallisirt aus Eisessig + Wasser in durchsichtigen, mikroskopischen, in der Mitte tönnchenartig aufgetriebenen Prismen, aus Alkohol in kurzen, geraden Prismen. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, schwerer in Aether, so gut wie unlöslich in Benzol, Ligroïn, Chloroform; bei 246—247° zersetzt sie sich unter Braunfärbung.

0.2253 g Sbst.: 0.6237 g CO_2, 0.1030 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75.90, H 4.82.

Gef. » 75.50, » 5.08.

Das Disilbersalz fällt beim Versetzen der neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat als weisser Niederschlag aus.

0.3628 g Sbst.: 0.1426 g Ag.

$C_{21}H_{14}O_4Ag_2$. Ber. Ag 39.54. Gef. Ag 39.31.

Die *p*-Carboxytriphenylessigsäure löst sich in reiner Schwefelsäure mit braunrother Farbe und unter Kohlenoxyd-Entwickelung. Beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser scheidet sich ein Product in weissen Flocken ab, welches sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol als die oben beschriebene Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure vom Schmp. 200° erweist.

0.2284 g Sbst.: 0.6580 g CO_2, 0.1088 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_3$. Ber. C 78.95, H 5.26.

Gef. » 78.57, » 5.29.

Die Reaction geht also auch hier in dem erwarteten Sinne vor sich.

Triphenylmethan-*p*-carbonsäure, $(C_6H_5)_2\overset{(1)}{CH}(C_6H_4.\overset{(4)}{COOH})$.

Erhitzt man die *p*-Carboxytriphenylessigsäure im Schwefelsäurebade einige Zeit wenig über ihren Schmelzpunkt, so macht sich eine starke Kohlendioxydentwickelung bemerkbar. Die rothbraune Schmelze

wurde in verdünnter, heisser Sodalösung gelöst. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Natriumsalz in feinen, quadratähnlichen, silberglänzenden Blättchen aus. Werden dieselben abfiltrirt und wieder in Wasser gelöst, so wird auf Zusatz von Salzsäure die Methancarbonsäure schon recht rein erhalten. Zur Analyse wurde sie aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Weisse Nadeln vom Schmp. 162°.

0.2106 g Sbst.: 0.6456 g CO_2, 0.1056 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O_2$. Ber. C 83.33, H 5.56.

Gef. » 83.60, » 5.73.

Die Säure ist bereits von O. Fischer und Albert[1]) aus dem *p*-Cyantriphenylmethan dargestellt worden mit dem Schmp. 161°. Die Löslichkeitsverhältnisse unserer Säure stimmen mit den Angaben dieser Autoren überein. Wie aus den Versuchen von O. Fischer und Albert, ergiebt sich auch aus den unseren, dass die von H. Oppenheimer[2]) als Triphenylmethan-*p*-carbonsäure beschriebene Säure nicht als solche aufzufassen ist.

Zweite Synthese des Diphenyl-*p*-tolyl-carbinols.

Mindestens ebenso leicht wie nach dem eingangs geschilderten Verfahren lässt sich das Diphenyl-*p*-tolylcarbinol auch mit Hülfe der Grignard'schen Reaction darstellen:

Zu einer ätherischen Lösung von Phenylmagnesiumbromid, welche aus 31 g Brombenzol, 4.5 g zerschnittenem Magnesiumband, einer Spur Jod und etwa 100 ccm Aether bereitet war, wurden tropfenweise 13.8 g *p*-Toluylsäuremethylester in 40 ccm trocknem Aether unter Erwärmen zugegeben; dabei wurde die Lösung allmählich milchig getrübt. Nach dem Zusatz der Esterlösung wurde noch 2 Stunden erwärmt und dann zur Zersetzung der entstandenen Magnesiumdoppelverbindung unter Abkühlung ungefähr 1 L Wasser zugefügt. Aus dem Gemisch schied sich nach einigem Stehen basisches Magnesiumbromid aus, das durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wurde. Nun wurde das Ganze tüchtig durchgeschüttelt und die ätherische Schicht abgehoben. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurden überschüssiges Brombenzol und unveränderter Ester mit Wasserdampf übergetrieben. Der ölige Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Die Ausbeute an getrocknetem Rohproduct betrug 20 g. Es wurde aus Benzol umkrystallisirt und erwies sich im Schmelzpunkte, in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Diphenyl-*p*-tolylcarbinol identisch.

---

[1]) Diese Berichte 26, 3080 [1893]. [2]) Diese Berichte 19, 2029 [1886].

[3]) Tissier und Grignard, Compt. rend. 132, 1182 [1901]; vergl. F. Ullmann und Münzhuber, diese Berichte 36, 406 [1903].

0.2074 g Sbst.: 0.6670 g CO_2, 0.1229 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.59, H 6.57.
Gef. » 87.71, » 6.58.

Wir haben bereits die Grignard'sche Reaction auch auf den *o*- und den *m*-Toluylsäuremethylester übertragen. Ueber die hierbei erhaltenen Resultate gedenken wir demnächst zu berichten.

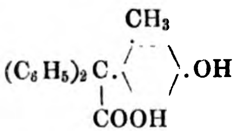
Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

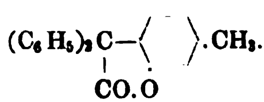
---

102. R. Geipert: Die Condensation von Benzilsäure mit Phenolen[1]).

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

Bistrzycki und Nowakowski[2]) haben gezeigt, dass die Benzilsäure sich leicht mit Phenol, sowie mit den drei Kresolen condensirt. Der Benzilsäurerest greift dabei und zwar vermittelst des Carbinolkohlenstoffatoms entweder in die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl ein, und es entstehen *p*-Oxysäuren, z. B. von der Formel I (mit dem *m*-Kresol), oder er tritt in die *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl, indem sich das Lacton einer *o*-Oxysäure (Formel II) bildet:

I. 

II. 

Die so erhaltene *p*-Oxytriphenylessigsäure und ihre beiden Homologen haben als Ausgangsmaterial zu einer Reihe interessanter Untersuchungen gedient[3]).

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. A. Bistrzycki habe ich weitere Phenole mit Benzilsäure condensirt, nämlich drei Xylenole, das Thymol, das Carvacrol und die beiden Naphtole.

---

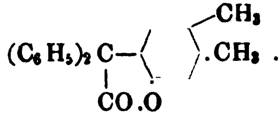
[1]) Vergl. die Inaug.-Dissertation des Verf. Freiburg (Schweiz), 1900.

[2]) Diese Berichte 34, 3063 [1901].

[3]) Bistrzycki und Herbst, diese Berichte 34, 3073 [1901]; 35, 3133 [1902]; 36, 2333, 3565 [1903]; Bistrzycki und Zurbriggen, diese Berichte 36, 3558 [1903].

Benzilsäure und o-Xylenol:

2-Oxy-4.5-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,

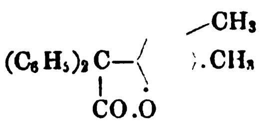
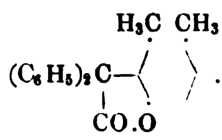


Die Condensation von Benzilsäure mit den verschiedenen Phenolen wurde analog den Angaben von Bistrzycki und Nowakowski (l. c.) über die Paarung von Benzilsäure und Phenol vorgenommen: 6 g Benzilsäure und 4 g *o*-Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2.OH$ (1 : 2 : 4), werden, in 120 ccm Benzol gelöst, mit 10 g Zinntetrachlorid auf dem Wasserbade 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Die Lösung färbt sich dabei erst schwach gelb, wird dann trübe und zuletzt unter Abscheidung einer kleinen Menge harziger Producte wieder klar. Nach dem Erkalten wird sie im Scheidetrichter mit überschüssiger, nicht allzu verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt, wobei alles Zinn als Zinnsäure abgeschieden wird. Von den entstandenen beiden Schichten wird die obere, gelb gefärbte Benzolschicht abgehoben, klar filtrirt und an der Luft verdunsten gelassen. Wird der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt, so werden 7 g (= 85 pCt. der theoretischen Ausbeute) derbe, meist tafelförmig ausgebildete Krystalle erhalten vom Schmp. 178°. Sie sind leicht löslich in kaltem Benzol oder siedendem Eisessig, in kochendem Alkohol mässig, noch weniger in Ligroïn löslich.

0.0870 g Sbst.: 0.2683 g CO_2, 0.0465 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$. Ber. C 84.08, H 5.73.
Gef. » 84.10, » 5.94.

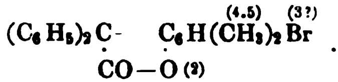
Die Verbindung wird von kalter, verdünnter Natriumcarbonatlösung nicht und selbst von siedender, verdünnter Kalilauge nur langsam aufgenommen, zeigt also den erwarteten Lactoncharakter, entsprechend der Formel III.

III.  IV. 

Die Bildung einer *p*-Oxysäure war ausgeschlossen, weil die *p*-Stellung zum Phenolhydroxyl im *o*-Xylenol besetzt ist. Die Formel IV für das Condensationsproduct erscheint zwar nicht gänzlich unmöglich, ist jedoch viel weniger wahrscheinlich als III, da sie ein benachbartes Tetrasubstitutionsproduct des Benzols vorstellen würde

und sich solche Producte bei Condensationen bekanntlich [1]) nicht leicht bilden.

Brom-2-oxy-4.5-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



Das obige Lacton (3 g) wird bei 2-stündigem Kochen mit Brom (1.9 g) in Eisessiglösung (45 ccm) in ein Monobromproduct übergeführt, das beim Erkalten der Lösung in weissen Nädelchen auskrystallisirt (1.5 g). Schmp. 161° nach vorhergehendem Erweichen.

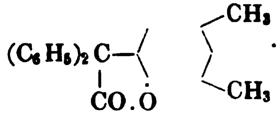
0.2039 g Sbst.: 0.0959 g AgBr.

$C_{22}H_{17}O_2Br$. Ber. Br 20.36. Gef. Br 20.02.

Das Brom ist wahrscheinlich in die Stellung 3 des *o*-Xylenolrestes eingetreten.

Benzilsäure und m-Xylenol.

2-Oxy-3.5-dimethyl-triphenylessigsäurelacton,



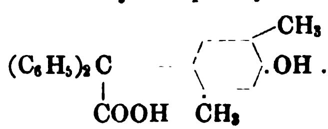
Die Reaction wurde mit dem *m*-Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2.OH$ (1:3:4), ganz ähnlich ausgeführt wie mit dem *o*-Isomeren. Kochdauer 12 Minuten. Die Benzolschicht hinterliess beim Abdunsten wieder einen krystallisirten, etwas orange gefärbten Rückstand, der aus Eisessig in Form weisser Täfelchen vom Schmp. 170° krystallisirte. Löslichkeit und Verhalten wie bei dem oben beschriebenen Isomeren aus *o*-Xylenol.

0.1016 g Sbst.: 0.3132 g CO_2, 0.0552 g H_2O. — 0.1449 g Sbst.: 0.4446 g CO_2, 0.0814 g H_2O.

$C_{22}H_{18}O_2$.	Ber. C	84.08,	H 5.73.
	Gef. »	84.07, 83.68,	» 6.03, 6.24.

Benzilsäure und p-Xylenol.

4-Oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure,



Abweichend von den beiden obigen Fällen verläuft die Condensation von Benzilsäure mit *p*-Xylenol, $C_6H_3(CH_3)_2.OH$ (1:4:5), unter

[1]) Vergl. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organ. Chemie 2, 404.

Bildung einer *p*-Oxysäure. Das war zu erwarten, weil bei diesem Xylenol die *p*-Stellung zum Hydroxyl frei ist. Die Ausführung der Reaction war wieder die gleiche wie beim *o*-Xylenol; nur liess man die Mischung 20 Minuten lang kochen. Die abgehobene Benzollösung hinterlässt einen nur unbedeutenden Rückstand, nämlich das überschüssig angewandte *p*-Xylenol; dagegen fällt beim Ansäuern der filtrirten Sodalösung mit Salzsäure ein flockiger, weisser Niederschlag aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, Blättchen vom Zersetzungspunkt 236—237° bildet. Sie sind in Alkohol und Eisessig in der Hitze ziemlich leicht löslich, in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln mehr oder minder schwer löslich. Ausbeute etwa 85 pCt. der theoretischen.

0.0949 g Sbst.: 0.2756 g CO_2, 0.0538 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_3$. Ber. C 79.52, H 6.02.

Gef. » 79.20, » 6.29.

Elbs und Tölle[1]) haben schon auf die merkwürdig geringe Acidität der Triphenylessigsäure hingewiesen. Bistrzycki und Nowakowski (l. c., S. 3065) haben angegeben, dass auch die *p*-Oxytriphenylessigsäure eine nur schwache Säure ist, die sich mit Sodalösung nicht titriren lässt. Auch die vorliegende Säure ist auffällig schwach. Sie löst sich in der äquivalenten Menge halbnormaler Sodalösung selbst beim Kochen nicht klar auf. Erst bei Anwendung von etwa $1^3/_4$ Aequivalenten Natriumcarbonat ging die Säure beim Erhitzen in Lösung.

Acetylderivat, $(C_6H_5)_2C[C_6H_2(CH_3)_2.O.COCH_3].COOH$.

Bei 10 Minuten langem Kochen der obigen Säure (2 g) mit Essigsäureanhydrid (12 g) und entwässertem Natriumacetat (4 g) entsteht ein Product, das sich nach Wasserzusatz als Oel abscheidet. Es schmilzt, aus Eisessig zwei Mal umkrystallisirt, bei 230—231° unter Zersetzung.

0.1510 g Sbst.: 0.4235 g CO_2, 0.0802 g H_2O. — 0.1515 g Sbst.: 0.4275 g CO_2, 0.0791 g H_2O.

$C_{24}H_{22}O_4$. Ber. C 77.00, H 5.88.

Gef. » 76.49, 76.96, » 5.90, 5.80.

Es liegt also ein Monoacetylderivat vor, und zwar eine Acetoxysäure, weil es in schwach erwärmter, verdünnter Sodalösung klar löslich ist. Bei der analogen Acetylirung der *p*-Oxytriphenylessigsäure und der *m*-Kresyldiphenylessigsäure entstehen Diacetylproducte, indem auch die Carboxylgruppe verändert wird.

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 32, 625 [1885].

Das **Natriumsalz** der Acetoxysäure scheidet sich in flimmernden Kryställchen ab, wenn die Lösung der Säure in verdünnter, warmer Sodalösung stark abgekühlt wird.

0.1980 g Sbst.: 0.0352 g Na_2SO_4.

$C_{24}H_{21}O_4Na$. Ber. Na 5.81. Gef. Na 5.76.

Brom-4-oxy-2.5-dimethyl-triphenylessigsäure,

$$(C_6H_5)_2\underset{\textstyle COOH}{C}.C_6H\overset{(2.5)}{(CH_3)_2}\overset{(4)}{(OH)}\overset{(3?)}{Br}.$$

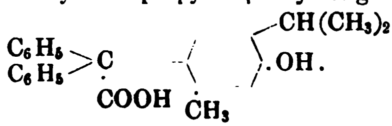
Die Bromirung der Oxysäure aus *p*-Xylenol erfolgte durch 1½-stündiges Kochen mit der äquimolekularen Menge Brom in Eisessiglösung. Die nach vorsichtigem Zusatz von Wasser allmählich abgeschiedenen Krystalle wurden aus 90-procentiger Essigsäure umkrystallisirt. Schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmp. 232—235°. In der Hitze leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform.

0.2050 g Sbst.: 0.0924 g AgBr.

$C_{22}H_{19}O_3Br$. Ber. Br 19.46. Gef. Br 19.18.

Benzilsäure und Thymol.

p-Thymolyl-diphenyl-essigsäure[1]
(4-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylessigsäure),



Die Condensation mit Thymol ergiebt, wie die mit dem analog gebauten *p*-Xylenol, ausschliesslich eine *p*-Oxysäure. Zur Verwendung gelangten 6 g Benzilsäure, 4 g Thymol, 10 g Zinntetrachlorid und 120 ccm Benzol. Kochdauer 15 Minuten. Aus der von der Benzolschicht getrennten und von der Zinnsäure abfiltrirten Natriumcarbonatlösung scheidet sich — abweichend von den bisher beschriebenen Fällen — ein schwer lösliches, krystallinisches Natriumsalz ab, und zwar um so schneller und reichlicher, je concentrirter die Lösung ist. Ein Theil der entstandenen Säure bleibt als Natriumsalz in Lösung und wird erst auf Zusatz von Salzsäure als freie Säure gefällt. Ausbeute fast quan-

[1]) Die Bezeichnung *p*-Thymolyl für das Radical $\overset{1}{.}C_6H_2\overset{2}{(CH_3)}\overset{5}{(C_3H_7)}\overset{4}{(OH)}$ ist von Decker eingeführt worden. (Diese Berichte **35**, 3218, Anm. 1 [1902]). Analog wird im Folgenden der Rest $\overset{1}{.}C_6H_2\overset{3}{(CH_3)}\overset{6}{(C_3H_7)}\overset{4}{(OH)}$ »*p*-Carvacrolyl« genannt.

titativ. Die erhaltene Säure bildet, aus Eisessig unter Wasserzusatz umkrystallisirt, prismatische Krystalle, die bei 197—198° schmelzen, schon vorher aber etwas erweichen. Sie sind bereits in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether, ferner ziemlich leicht löslich in kaltem Chloroform und heissem Benzol, so gut wie unlöslich in Ligroïn.

0.0962 g Sbst.: 0.2819 g CO_2, 0.0587 g H_2O.

$C_{24}H_{24}O_3$. Ber. C 80.00, H 6.67.

Gef. » 79.92, » 6.78.

Bemerkenswerth ist, dass diese Säure stärker ist als die vom *p*-Xylenol und vom Carvacrol sich ableitenden analogen Säuren. Sie löst sich nämlich — im Gegensatz zu Letzteren (s. d.) — schon in einer annähernd äquivalenten Menge kochender, halb-normaler Sodalösung auf. Besondere Versuche ergaben, dass diese Verschiedenheit, die übrigens noch weiter studirt werden soll, nicht etwa durch eine grössere Löslichkeit der Thymolylsäure in siedendem Wasser bedingt wird.

Die Säure ist vermittels Alkohol und Salzsäuregas ebensowenig esterificirbar wie die *p*-Oxytriphenylessigsäure (Bistrzycki und Nowakowski, l. c., S. 3066), und zwar weder in der Kälte, noch in der Wärme, weder nach dem Verfahren von E. Fischer und Speyer[1]), noch nach der Methode, die V. Meyer[2]) für sehr kohlenstoffreiche, mehr als 2 Phenyle enthaltende Säuren empfohlen hat. Die indirecte Esterificirung der Säure unter Verwendung ihres Kaliumsalzes und von Alkyljodid gelang hingegen ohne Schwierigkeit.

Methylothymolyl-diphenylessigsäuremethylester[3])
(4-Methoxy-2-methyl-5-isopropyl-triphenylessigsäuremethylester),

$$(C_6H_5)_2C.C_6H_2\overset{(2)}{(CH_3)}\overset{(5)}{(C_3H_7)}\overset{(4)}{OCH_3}.$$
$$\quad COOCH_3$$

Werden 2 g Thymolyldiphenylessigsäure mit 0.8 g festem Kalihydrat und 10 g Methylalkohol 7 Stunden auf etwa 105° erhitzt, so bildet sich ein Methylester, der aus Methylalkohol, in welchem er selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in langen, wasserhellen Prismen krystallisirt. Leicht löslich in kaltem Chloroform oder heissem Eisessig. Schmp. 145—146°.

[1]) Diese Berichte 28, 1150 und 3252 [1895].

[2]) Diese Berichte 28, 2774 und 2787 [1895].

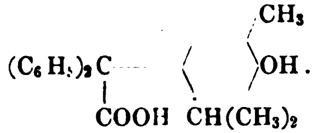
[3]) Die Bezeichnung »Methylo« ist hier im Sinne von Anschütz gebraucht, der vorgeschlagen hat (Ann. d. Chem. 306, 28), die an Stelle des Wasserstoffs alkoholischer Hydroxyle in Oxycarbonsäuren eingetretenen Alkyle durch ein angehängtes »o« zu kennzeichnen.

0.1500 g Sbst.: 0.4427 g CO_2, 0.0368 g H_2O.

$C_{26}H_{28}O_3$. Ber. C 80.41, H 7.22.
Gef. » 80.49, » 7.17.

Benzilsäure und Carvacrol.

p-Carvacrolyl-diphenyl-essigsäure
(4-Oxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylessigsäure),



Die bei dieser Condensation erhaltene *p*-Oxysäure krystallisirt aus wässrigem Alkohol in pyramidenförmigen Krystallen, die bei 241° unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute etwa 82 pCt. der theoretischen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, etwas weniger in Eisessig, sehr schwer löslich in kochendem Benzol oder Chloroform.

0.0945 g Sbst.: 0.2769 g CO_2, 0.0584 g H_2O.

$C_{24}H_{24}O_3$. Ber. C 80.00, H 6.67.
Gef. » 79.91, » 6.86.

Die vorliegende Säure ist merklich schwächer als die ihr isomere Säure aus Thymol. Sie löst sich nämlich vollständig erst in etwa $1^1/_2$ Aequivalenten halbnormaler kochender Sodalösung. Wendet man eine $^1/_{10}$-normale Sodalösung an, so genügen selbst 3 Aequivalente nicht, um die Säure beim Kochen klar zu lösen; vielmehr bleibt das Gemisch etwas trübe und trübt sich beim Erkalten noch mehr.

Das Natriumsalz der Carvacrolylsäure ist im Gegensatz zum Natriumsalz des Thymolderivates leicht löslich. Das Silbersalz, in der üblichen Weise aus einer schwach ammoniakalischen Lösung der Säure ausgefällt, wurde als ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag erhalten.

0.1796 g Sbst.: 0.0410 g Ag.

$C_{24}H_{23}O_3Ag$. Ber. Ag 23.08. Gef. Ag 22.83.

Methylocarvacrolyl-diphenyl-essigsäuremethylester
(4-Methoxy-5-methyl-2-isopropyl-triphenylessigsäure-methylester),

$$(C_6H_5)_2C[C_6H_2\overset{(5)}{(CH_3)}\overset{(2)}{(C_3H_7)}\overset{(4)}{OCH_3}]COOCH_3.$$

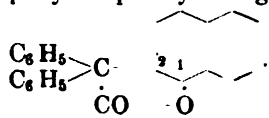
Darstellung wie die des isomeren Thymolabkömmlings. Kurze Prismen vom Schmp. 137—138°. In Methylalkohol ziemlich schwer, in heissem Eisessig oder kaltem Chloroform leicht löslich.

0.1500 g Sbst.: 0.4410 g CO_2, 0.0988 g H_2O.

$C_{26}H_{28}O_3$. Ber. C 80.41, H 7.22.
Gef. » 80.18, » 7.32.

Benzilsäure und α-Naphtol.

1-Oxy-2-naphtyl-diphenylessigsäurelacton,



Die in diesem Falle angewandten Mengenverhältnisse waren die folgenden: 9 g Benzilsäure, 6 g α-Naphtol (statt der äquivalenten Menge von 5.7 g), 15 g Zinntetrachlorid und 200 ccm Benzol. Kochdauer 10 Minuten. Die Reactionsbedingungen und die Verarbeitung des Reactionsproductes waren dieselben, wie sie zu Anfang für das *o*-Xylenol angegeben worden sind. Hervorzuheben ist, dass der Benzilsäurerest nicht, wie eigentlich erwartet wurde, in die *p*-Stellung zum Naphtolhydroxyl tritt, sondern ausschliesslich in die *o*-Stellung, indem sich wieder ein Lacton bildet. Dasselbe hinterbleibt beim Verdunsten der Benzollösung in guter Ausbeute als krystallinischer Rückstand, der aus starkem Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzen sie nicht. Sie beginnen bei 145° zu erweichen, zersetzen sich dann allmählich, bis sie bei 190° vollständig geschmolzen sind. Sie sind ziemlich leicht löslich in heissem Eisessig, kaltem Benzol, Chloroform, sehr schwer in Ligroïn. Von verdünnter, kochender Kalilauge werden sie langsam gelöst, von warmer Sodalösung nicht. Zur vollständigen Reinigung muss die Verbindung mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt werden.

0.1503 g Sbst.: 0.4712 g CO_2, 0.0690 g H_2O.

$C_{24}H_{16}O_2$. Ber. C 85.71, H 4.76.
Gef. » 85.50, » 5.10.

Versuche, die entsprechende Oxysäure aus der alkalischen Lösung des Lactons durch Essigsäure auszufällen und rein darzustellen, schlugen fehl, weil diese Säure beim Trocknen wieder in das Lacton zurückging.

Brom-1-oxy-2-naphtyl-diphenylessigsäurelacton,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \!\!> \underset{\textstyle CO-O}{C \qquad C_{10}H_5Br} \; .$$

Das obige Lacton (1 Mol.) wurde in Eisessig gelöst und nach Zusatz von Brom ($1^1/_4$ Mol.) $4^1/_2$ Stunden unter Rückfluss gekocht. Schon dabei, mehr noch beim Erkalten der Lösung schieden sich gut

ausgebildete Krystalle aus, die, aus Eisessig umkrystallisirt, wasserhelle Prismen vom Schmp. 205° bildeten. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger in heissem Eisessig, noch weniger in siedendem Alkohol.

0.2027 g Sbst.: 0.0914 g AgBr.

$C_{24}H_{15}O_2Br$. Ber. Br 19.28. Gef. Br 19.19.

Nitro-1-oxy-2-naphtyl-diphenylessigsäurelacton,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > \underset{\cdot}{C} - \underset{\cdot}{C_{10}}H_5.NO_2 \\ CO - O$$

3 g Lacton werden in 40 ccm Eisessig gelöst und bei 60° mit 6 ccm Salpetersäure (D = 1.52) versetzt. Augenblicklich beginnt die Abscheidung goldgelber Blättchen, die nach 3 Stunden beendet ist. Ausbeute 2.5 g. Die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 241°. Leicht löslich in kaltem Chloroform oder heissem Benzol, ziemlich schwer in siedendem Eisessig, noch schwerer in kochendem Alkohol.

0.0956 g Sbst.: 0.2655 g CO_2, 0.0360 g H_2O. — 0.2204 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{24}H_{15}O_4N$. Ber. C 75.59, H 3.93, N 3.67.
Gef. » 75.73, » 4.18, » 3.91.

Benzilsäure und β-Naphtol.

2-Oxy-1(?)-naphtyl-diphenylessigsäurelacton,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > \underset{\cdot}{C} \quad \underset{\cdot}{C_{10}}H_6 \\ CO - O\,(2)$$

Die Reaction zwischen Benzilsäure und β-Naphtol verläuft etwas langsamer als mit dem α-Isomeren. Kochdauer 30 Minuten unter sonst gleichen Bedingungen. Auch hier entsteht ausschliesslich und in reichlicher Ausbeute ein Lacton, das aus der Benzolschicht wieder durch Verdunsten des Lösungsmittels isolirt wurde und, aus Eisessig umkrystallisirt, klare, derbe Tafeln vom Schmp. 183° bildete. Dieses β-Naphtolderivat unterscheidet sich bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse vom α-Naphtolisomeren durch seine geringe Löslichkeit in siedendem Alkohol.

0.2075 g Sbst.: 0.6508 g CO_2, 0.0899 g H_2O.

$C_{24}H_{16}O_2$. Ber. C 85.71, H 4.76.
Gef. » 85.55, » 4.81.

Es ist zwar nicht ganz ausgeschlossen, dass der Benzilsäurerest in die Stellung 3 des Naphtolkernes eingegriffen hat; wahrscheinlicher aber ist der Eintritt in die Stellung 1.

Das Lacton ist wenig reactionsfähig. Es blieb z. B., mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt, unverändert.

Brom-2-oxy-1(?)-naphtyl-diphenylessigsäurelacton,

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\!C - C_{10}H_5Br, \quad \text{mit } C\text{—}CO\text{—}O(2)\text{—}C_{10}H_5Br$$

wurde durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf eine Eisessiglösung des Lactons bei mehrstündigem Kochen am Rückflusskühler erhalten. Wasserhelle, lange Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 162—164°, die sich leicht in Benzol oder Chloroform, ziemlich leicht in heissem Eisessig, schwer in heissem Alkohol lösen.

0.2037 g Sbst.: 0.0944 g AgBr. — 0.2020 g Sbst.: 0.0940 g AgBr.

$C_{24}H_{15}O_2Br$. Ber. Br 19.28. Gef. Br 19.72, 19.80.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

103. Otto Ruff und Wilhelm Plato: Ueber die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen.

Titantetrafluorid, Zinntetrafluorid, Antimonpentafluorid, sowie gemischte Antimon-Trifluoride und -Pentafluoride.

(Zum Theil gemeinschaftlich mit Hrn. Hugo Graf.)

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 25. Januar 1904 von Hrn. Otto Ruff.)

Der Eine von uns hat gemeinschaftlich mit Hrn. Ipsen eine Darstellung des Titantetrafluorids aus dem Titantetrachlorid beschrieben[1]), der zu Folge das Fluorid durch Ueberleiten von wasserfreiem Flusssäuregas über erhitztes Titantetrachlorid hergestellt wird. Dies Verfahren war im Vergleich mit den anderen, damals beschriebenen Arbeitsmethoden das einfachste und erlaubte uns, so viel Material herzustellen, dass wir alle die in jener Abhandlung beschriebenen Reactionen damit ausführen konnten. Bei unseren Bemühungen, grössere Mengen dieses Materials für eine weitere Untersuchung in die Hand zu bekommen, gelang es uns, dies Verfahren noch weiter zu verein-

[1]) Diese Berichte 36, 1777 [1903].

fachen, sodass es jetzt nicht nur die Herstellung beliebiger Mengen Titantetrafluorid, sondern mit einigen Abänderungen auch die Darstellung einiger neuer Fluoride des Antimons und diejenige des Zinntetrafluorids gestattet.

Von dem Antimon und Zinn sind zur Zeit nur die Fluoride der niedrigeren Oxydationsstufen bekannt — das Antimontrifluorid und Zinnfluorür —, während das Antimonpentafluorid und Zinntetrafluorid bisher nur als Bestandtheile einiger complexer Verbindungen beobachtet worden sind, obwohl Lösungen dieser Fluoride in wässriger Flusssäure ziemlich leicht zu erhalten und Versuche, diese Fluoride selbst zu gewinnen, wiederholt gemacht worden sind. Versucht man, die Fluoride aus ihren Lösungen durch Eindampfen zu gewinnen, so bleiben zähe, wasserhaltige Massen von gummiartiger Consistenz zurück, welche sich bei weiterem Erhitzen zersetzen, indem sich die entsprechenden Oxyde bilden, während die Flusssäure entweicht.

Diese Zersetzung lässt sich vermeiden, wenn man nach unserem Verfahren die Chloride dieser Metalle unter völligem Ausschluss von Wasser mit wasserfreier Flusssäure behandelt. Zwischen den Chloriden und der Flusssäure tritt nach dem Schema:

$$x(HF)_2 + MCl_n \rightleftarrows MF_n + 2x\ HCl$$

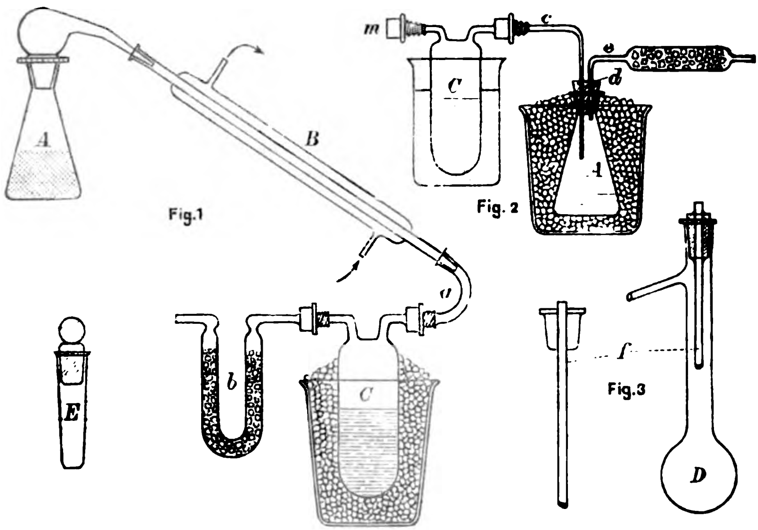
schon bei gewöhnlicher Temperatur eine umkehrbare Reaction ein, welche bei genügendem Flusssäureüberschuss, dank der geringeren Flüchtigkeit der Flusssäure gegenüber derjenigen der Salzsäure, beim Titantetrachlorid und Antimonpentachlorid bis zur vollständigen Fluorirung, beim Zinntetrachlorid bis zu einer Verbindung $SnCl_4.SnF_4$ durchgeführt werden kann. Die letztgenannte Verbindung zerfällt beim Erhitzen weit unterhalb des Siedepunktes des Zinntetrafluorids in ihre Bestandtheile und erlaubt somit auch die Gewinnung von reinem Zinntetrafluorid.

Das Antimonpentafluorid vereinigt sich mit dem Antimontrifluorid unter Wärmeentwickelung nach mehreren molekularen Verhältnissen. Die dabei entstehenden Verbindungen $SbF_5.2SbF_3—5SbF_3$ zeigen erheblich höheren Siedepunkt als ihre Componenten; die Siedepunkte dieser neuen Verbindungen selbst liegen aber ziemlich nahe bei einander, sodass eine exacte Abgrenzung derselben gegen einander uns bisher nicht möglich gewesen ist.

Da das Arbeiten mit wasserfreier Flusssäure, wie bekannt, einige Vorsicht nöthig macht, wenn man nicht Schaden an seiner Gesundheit nehmen will, so werden wir bei der Beschreibung unserer Verfahren etwas näher auf die Behandlung dieser eingehen; wir hoffen, damit auch weiteren Kreisen nützlich sein zu können.

Darstellung und Aufbewahrung der wasserfreien Flusssäure.

Zur Darstellung der Säure benutzt man das im Handel befindliche, ziemlich billige Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff-Doppelsalz[1]), trocknet es in gepressten eisernen Schalen von 13 cm Durchmesser, welche in Vacuumexsiccatoren mit Porzellanuntersatz, deren Boden mit Sand oder Eisenfeile bedeckt ist, eingesetzt werden; zur Aufnahme der Feuchtigkeit bringt man darüber frisch geschmolzenes Aetzkali in flachen Sandbadschalen. Die Exsiccatoren werden evacuirt und im Sandbade 24—48 Stdn. lang auf 150° erhitzt. Alle 6—8 Stdn. wird das Salz in einem eisernen Mörser frisch zerrieben und das Aetzkali frisch geschmolzen. Das trockne Salz wird, wie beistehende Abb. 1



zeigt, in einer Platinretorte mit Helm (*A*), welche nur bis zu ²/₃ gefüllt sein darf, langsam erhitzt, die entweichende Flusssäure wird in dem Platinkühler *B* condensirt und durch das kupferne Verbindungsstück mit Messinggewinde *a* dem in einer Kältemischung befindlichen Kupferballon *C*[2]) von 500 ccm Inhalt zugeführt, welcher nach aussen hin durch ein kupfernes, mit Chlorcalcium gefülltes Rohr *b* gegen Feuchtigkeit geschützt wird[3]). Die Reaction ist beendet, wenn der Boden

[1]) Schuchard, Görlitz.

[2]) Der Kupferballon muss in seinem unteren Theil ohne Naht getrieben sein, der Deckel wird mit Hartloth aufgelöthet, die Messinggewinde werden am besten überall mit 1 mm Ganghöhe ausgeführt.

[3]) Die Dichtungen werden, soweit nöthig, bei Platin auf Platin mit Schwefel, bei Platin auf Kupfer mit Platinfolie hergestellt.

der Retorte rothglühend geworden ist. Der Kupferballon wird nun beiderseits durch die Verschlussstücke *m* nach Einlegen von Bleidichtungen verschlossen, und es kann die wasserfreie Säure darin beliebig lange aufbewahrt werden.

Sollte es vorkommen, dass bei diesen Operationen etwas wasserfreie Flusssäure an die Finger kommt, so tauche man diese, um die Bildung sehr schmerzhafter Blasen zu vermeiden, sofort einige Zeit lang in ca. 3-procentige Ammoniaklösung.

Titantetrafluorid.

Zur Darstellung des Titantetrafluorids wird in der oben zur Entwickelung der Flusssäure benutzten Retorte in der in Fig. 2 abgebildeten Weise Flusssäure condensirt. Durch Erwärmen des Kupferballons in einem Wasserbade von 25° erhält man einen gleichmässigen Gasstrom, der durch das Verbindungsrohr *c* und den doppelt durchbohrten Bleistopfen *d* hindurch in die Platinretorte *A* eingeführt wird. (Den Bleistopfen giesst man in einer Gypsform und spart dessen Löcher beim Eingiessen des Metalls mit 2 Glasstäben aus. Die Kupferrohre *c* und *e* werden in den Stopfen mit Schwefel eingedichtet.) Die Menge der übergegangenen Flusssäure erfährt man durch zeitweiliges Wägen der Platinretorte, welche zu dem Zweck durch einen zweiten, massiven Bleistopfen verschlossen wird.

Wenn genügend Flusssäure condensirt ist, wird in einem Reagensglas die Hälfte der theoretisch dafür nöthigen Menge Titantetrachlorid abgewogen, diese in der Kältemischung gleichfalls gekühlt und dann tropfenweise, aber ohne weitere Vorrichtungen direct in die Retorte eingegossen. Es tritt bei jedem Tropfen eine heftige Reaction ein, und es entweichen Ströme von Salzsäure. Zur Vervollständigung der Reaction wird die Retorte mit einem rechtwinklig gebogenen, beiderseits offenen und der Retorte aufgeschliffenen Kupferrohr verschlossen, welches Chlorcalcium enthält und einige Stunden, bis das Eis geschmolzen ist, sich selbst überlassen. Alsdann wird der Retorteninhalt bis ca. 200° aus dem Oelbade abdestillirt, wobei zur Verflüssigung der übergehenden Flusssäure wieder der Platinkühler vorgelegt wird, und schliesslich das Titantetrafluorid selbst mit der freien Flamme in die Kupfergefässchen *E* übergetrieben. Diese Gefässchen werden zur Kühlung mit einer Bleischlange umwickelt und direct über den Retortenhals *a* geschoben. Man hat bei dieser Destillation des Fluorids darauf zu achten, dass der Helm genügend heiss bleibt, damit er sich nicht verstopfen kann, was ein Auftreiben der Platinretorte in wenigen Augenblicken zur Folge haben könnte. Das Fluorid setzt sich in den vorgelegten Kupfergefässchen als lockeres,

weisses Sublimat an und kann ohne Mühe herausgenommen werden. Ausbeute ca. 90 pCt. der Theorie.

Das Titantetrafluorid siedet bei 275° (corr. 284°), also etwas niedriger als wir früher angenommen hatten (loc. cit.), aber immer noch viel höher als das Chlorid (136°).

Zur Bestimmung des Siedepunktes bedienten wir uns hier wie in den folgenden Fällen des Platinkolbens D. Dessen aus Platin gefertigter Stopfen enthielt eine Hülse zur Aufnahme des Thermometers. Bei nicht zu raschem Sieden und hinreichend grossen Substanzmengen gelang es leicht, den Siedepunkt mit aller Sicherheit zu ermitteln.

Die Dichte des Fluorids fanden wir bei 20.5° zu 2.798, bei 11° zu 2.833.

Sie wurde unter wasserfreiem Toluol im Pyknometer bestimmt.

Die Dampfdichte entspricht bei 444° ziemlich genau der für TiF_4 berechneten theoretischen.

Zur Ermittelung derselben bedienten wir uns des Verfahrens nach V. Meyer und benutzten dazu einen Apparat, dessen unterer Theil bis etwa zur Hälfte aus Platin, dessen oberer aus Glas bestand. Der obere Theil wurde über den unteren auf eine Länge von 5 cm übergeschoben (es war zu dem Zweck eine Erweiterung angebracht) und mit einem Bleiglätte-Mennige-Glycerin-Kitt festgekittet. Die gekittete Stelle wurde durch eine Bleischlange gekühlt. — Zur Aufnahme der Substanz diente ein aus Platinblech gefertigtes Eimerchen, zur Heizung Schwefeldampf.

Die ermittelten Werthe sind folgende:

0.1120 g Sbst.: 20.7 ccm Gas (19.1°, 763.4 mm).
Dichte = 129.7.

0.0701 g Sbst.: 13.1 ccm Gas (19°, 760.7 mm).
Dichte = 128.8.

Die Theorie verlangt für TiF_4 124.1; die Uebereinstimmung ist also befriedigend.

Fluoride des Antimons.

Die Einwirkung der wasserfreien Flusssäure auf das Antimonpentachlorid verläuft erheblich träger als beim Titantetrachlorid, und es ist deshalb ein längeres Kochen des Gemisches von Chlorid und Flusssäure am Rückflusskühler nöthig. Man kann hierzu dieselbe Retorte mit Kühler benutzen, welche auch zur Bereitung der wasserfreien Flusssäure gedient hat. Man condensirt in derselben, wie das schon beim Titantetrafluorid angegeben wurde, zunächst wasserfreie Flusssäure, giesst dazu in langsamem Strahl frisch mit Chlor gesättigtes und gut gekühltes Antimonpentachlorid (die Hälfte der Theorie), setzt dann den Helm auf, befestigt die Retorte schief in

einem starken Stativ in einem mit eiskaltem Wasser gefüllten Wasserbade und setzt dann den schief gestellten, in einen weiten Glascylinder eingebauten Platinkühler an, welcher oben wieder durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Kupferrohr vor Feuchtigkeit geschützt wird. Durch vorsichtiges Erwärmen des Wasserbades auf 25—30° lässt sich ein gleichmässiges Sieden der Flusssäure in der Retorte erreichen, welche in dem durch eine gute Kältemischung gekühlten Platinkühler wieder condensirt wird, sodass die austretende Salzsäure ziemlich wenig Flusssäure mit sich führt.

Während der ersten 8 Stdn. ist die Salzsäureentwickelung ziemlich lebhaft, lässt dann aber erheblich nach. Wird zu dieser Zeit das Reactionsproduct der Destillation unterworfen, so gehen bis ca. 90° in erster Linie Salzsäure und Flusssäure über, und der Kolben enthält dann eine schwach gelbliche, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit, welche unseren Bestimmungen zufolge auf 1 Mol. $SbCl_5$ nahezu 2 Mol. SbF_5 enthält. Diese Mischung entwickelt über 90° lebhaft Chlor, bis alles Antimonpentachlorid in Antimontrichlorid übergegangen ist, und es beginnt bei ca. 125° eine Destillation von flüssigen, beim Erkalten erstarrenden Producten — Gemischen von Pentachlorid, Pentafluorid und Trichlorid —, wobei der Siedepunkt gleichmässig bis ca. 225° steigt; von hier geht er sprungweise plötzlich auf 384° (corr. 390°), und bei dieser Temperatur destillirt das Hauptproduct, eine farblose, beim Erkalten zu einer farblosen Masse erstarrende Flüssigkeit, welche den weiter unten gegebenen Analysen zufolge die Zusammensetzung $Sb_3F_{11} = SbF_5 + 2\,SbF_3$ besitzt.

Ganz anders, als eben beschrieben, sind die Erscheinungen bei der Destillation des Reactionsproductes, wenn das Kochen des Antimonpentachlorids mit der Flusssäure solange fortgesetzt worden ist, bis keine Salzsäure mehr entwich. Dies ist erst nach ca. 3 Tagen der Fall. Sobald die Flusssäure abdestillirt ist, steigt der Siedepunkt rasch auf 155°, und es geht bei dieser Temperatur als einziges Reactionsproduct das Antimonpentafluorid über[1]).

Antimonpentafluorid, SbF_5.

Zur Analyse wurde die Substanz direct in ein Platinröhrchen destillirt, Letzteres mit Bleistopfen gewogen und unter $(NH_4)_2S$-haltigem Wasser geöffnet. Zur Bestimmung des Fluors wurde die Lösung mit Ammoniumsulfid im Ueberschuss versetzt und dann mit Calciumchlorid, Natriumacetat und etwas Natriumcarbonat gefällt. Der aus-

[1]) Zum Auffangen der Destillate bedienen wir uns stets der oben erwähnten Kupferfläschchen.

gefallene Niederschlag von Calcium-Fluorid und -Carbonat war frei von Antimon und wurde in der üblichen Weise weiter verarbeitet.

Zur Bestimmung des Antimons wurde das Filtrat von der Calciumfluoridfällung mit Essigsäure angesäuert und das ausgefällte Antimonpentasulfid als Antimontrisulfid zur Wägung gebracht.

0.2166 g Sbst.: 0.2001 g CaF_2, 0.1674 g Sb_2S_3.

SbF_5. Ber. F 44.2, Sb 55.8.
Gef. » 45.0, » 55.2.

Das Antimonpentafluorid bildet eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt, die Haut stark ätzt, organische Substanzen, wie z. B. Paraffin, löst, Kupfer und Blei dagegen nur wenig angreift, und in reinem Zustande und in der Kälte auch mit trocknem Glas nicht reagirt. Ein geringer Gehalt an Flusssäure oder gelindes Erwärmen genügen, um die letzte Reaction einzuleiten. In Wasser löst sich das Antimonpentafluorid unter heftigem Zischen und bildet eine klare Lösung, welche nach Uebersättigung mit Natriumbicarbonat Jodlösung nicht entfärbt; es ist äusserst hygroskopisch und bildet, wenn es Gelegenheit hat, Wasserdampf aus der Luft aufzunehmen, in relativ kurzer Zeit ein Hydrat der Zusammensetzung $SbF_5.2H_2O$. Die Analyse wurde, wie oben ausgeführt.

0.2419 g Sbst.: 0.1594 g Sb_2O_3, 0.1944 g CaF_2. — Diff. 0.0333 g H_2O.

$SbF_5.2H_2O$. Ber. Sb 39.1, F 47.1, H_2O 14.3.
Gef. » 39.1, » 47.1, » 13.8.

Der Siedepunkt des Antimonpentafluorids liegt bei 155°: er wurde in dem oben erwähnten Fractionirkolben aus Platin (Fig. 3) ermittelt.

Die Dichte des Antimonpentafluorids fanden wir bei 22.7° zu 2.993, dessen Molekularvolumen also gleich 72; eine analoge Bestimmung am Antimonpentachlorid, welches frisch destillirt, mit Chlor gesättigt und durch einen völlig trocknen Luftstrom vom überschüssigen Chlor wieder befreit worden war, ergab für dieses die Werthe 2.340 resp. 127 bei derselben Temperatur.

Zur Ermittelung der Dichte bedienten wir uns eines massiven Platinsenkkörpers von 0.675 g Wasserverdrängung, welchen wir im elektrischen Lichtbogen geschmolzen und passend geformt hatten.

Gemischte Antimon-Trifluoride und -Pentafluoride.

Trägt man in Antimonpentafluorid Antimontrifluorid ein, so tritt eine Wärmeentwickelung ein, und man erhält beim Abdestilliren des Reactionsproductes je nach dem angewandten Mengenverhältniss der Ausgangsmaterialien eventuell neben Antimon-Pentafluorid oder -Trifluorid bei 384—397° ein Destillat, dessen Zusammensetzung zwischen $SbF_5.2SbF_3$ und $SbF_5.5SbF_3$ liegt, aber keinenfalls ein solches der

Zusammensetzung $SbF_4 = SbF_5 + SbF_3$, welches, wenn es existirte, bei einem Ueberschuss von Antimonpentafluorid entstehen müsste. Das bei einem Ueberschuss von Antimonpentafluorid entstehende Product ist stets das

Antimonpentafluorid-Di-antimontrifluorid.

So erhielten wir z. B. aus 9 g Antimontrifluorid und 13 g Antimonpentafluorid bei 155—160° 5 g Antimonpentafluorid zurück; darauf stieg der Siedepunkt rasch auf 390° (corr.), und es destillirten 12 g Sb_3F_{11}.

Dieselbe Verbindung erhält man auch, wie schon oben gezeigt wurde, wenn bei der Darstellung des Antimonpentafluorids die Reaction nicht bis zu Ende durchgeführt worden war.

Diese Verbindung bildet ebenso wie die folgenden eine dem Antimontrifluorid sehr ähnliche, farblose, durchscheinend krystallinische Masse, ist hygroskopisch und löst sich leicht in Wasser ohne Rückstand; der Gehalt der Lösungen an Trifluorid lässt sich in Gegenwart von Natriumbicarbonat mit Jodlösung leicht bestimmen; er ergab nach einmaligem Destilliren in mehreren Versuchen 62.8 pCt., während die Theorie für $SbF_5 + 2SbF_3$ 62.2 pCt. verlangt. Destillirt man das Fluorid ein zweites Mal, so steigt der Gehalt an Trifluorid (auf ca. 66 pCt.), und eine solche Steigerung des Gehaltes an Trifluorid findet bei jeder erneuten Destillation statt. Im Rückstand bleibt aber dabei Antimonpentoxyd resp. Antimontetroxyd; die geringen Feuchtigkeitsmengen, welche von der Substanz aufgenommen werden, verwandeln also zunächst das Antimonpentafluorid in Oxyd, welches zurückbleibt, während an Trifluorid reichere Verbindungen überdestilliren.

Das Antimonpentafluorid-Di-antimontrifluorid siedet bei 390° (corr.) und zeigt bei 21° die Dichte 4.188. (Sie wurde im Pyknometer unter Toluol ermittelt.) Hieraus berechnet sich das Molekularvolumen zu 136. Um die neue Verbindung auch bezüglich ihrer Volumverhältnisse mit ihren Componenten vergleichen zu können, bestimmten wir auch die Dichte von reinem, mehrfach destillirtem Antimontrifluorid. Sie ergab sich zu 4.379 bei 20.9°, also das Molekularvolumen bei 20.9° zu 40.3. Für das Antimonpentafluorid hatten wir bei derselben Temperatur die Werthe 2.993 resp. 72 ermittelt. Bei einfachen Gemischen von SbF_5 und $2SbF_3$ würde sich also der Werth des Molekularvolumens zu 152.6 ergeben. Wie man sieht, findet bei der Vereinigung von Antimonpentafluorid und Antimontrifluorid eine erhebliche Contraction statt, und auch hieraus lässt sich wieder der Rückschluss ziehen, dass es sich hierbei um die Bildung einer chemischen Verbindung handelt. Schon wenig oberhalb ihres Siedepunktes ist dieselbe aber wieder vollständig in ihre Componenten zerfallen; denn Dampfdichtebestim-

mungen bei 444° (im Schwefeldampf und Victor Meyer'schen Platinapparat) ergaben die Werthe 188, 192.3, während sich für $^1/_3 Sb_3F_{11}$ der Werth 189.7 berechnet.

0.1664 g Sbst.: 21.2 ccm Luft, 16.9°, 758.6 mm Bar. (188). — 0.1846 g Sbst.: 23.2 ccm Luft, 19.3°, 758.8 mm Bar. (192.3).

Eine zwei Mal destillirte Substanz mit 66.1 pCt. SbF_3 ergab den Werth 181.8.

0.1352 g Sbst.: 17.9 ccm Luft, 19.6°, 762.3 mm Bar. (181.8).

Giebt man einen Ueberschuss von Antimontrifluorid mit Antimonpentafluorid zusammen, so ist das Product der Reaction:

Antimonpentafluorid-Penta-antimontrifluorid, $SbF_5 . 5SbF_3$.

Zuerst destillirt bei 319° das Antimontrifluorid ab, dann steigt der Siedepunkt sofort auf 378° (corr. 384°), und man erhält bei dieser Temperatur eine farblose Flüssigkeit, welche beim Erkalten sofort erstarrt und der Analyse zufolge 79.5 pCt. Antimontrifluorid enthält (Theorie für $SbF_5 . 5SbF_3$ 80.4 pCt.).

Ob neben den beiden, bisher genannten Doppelfluoriden auch noch andere, z. B. das $SbF_5 . 3SbF_3$ oder $SbF_5 . 4SbF_3$ existiren, konnten wir nicht entscheiden, da deren Siedepunkte zu nahe zusammenliegen, und wir weiter kein Kriterium für deren Unterscheidung fanden. Ein Product der Zusammensetzung $SbF_5 . 3SbF_3$ haben wir wiederholt durch Titration ermittelt und analysirt, da gerade dieses uns durch seine besonders klaren durchscheinenden Krystallmassen auffiel. Wir geben dessen Analyse sowie auch diejenige des $SbF_5 . 5SbF_3$ wieder, um zu zeigen, dass in allen diesen Verbindungen wirklich nur Antimon und Fluor enthalten ist. Die Analysen wurden in derselben Weise wie beim Antimonpentafluorid ausgeführt.

0.2008 g Sbst.: 0.1811 g Sb_2S_3, 0.1476 g CaF_2.

$SbF_5 . 3SbF_3$.	Ber.	Sb 64.34,	F 35.7.
	Gef.	» 64.39,	» 35.8.

0.2060 g Sbst.: 0.1877 Sb_2S_3, 0.1487 g CaF_2.

$SbF_5 . 5SbF_3$.	Ber.	Sb 65.4,	F 34.6
	Gef.	» 65.1,	» 35.1.

Zinntetrafluorid.

Zur Darstellung des Zinntetrafluorids wurde ähnlich, wie dies bei der Darstellung des Antimonpentafluorids beschrieben wurde, in dem Fig. 3 abgebildeten Kolben Zinntetrachlorid in wasserfreie Flusssäure eingetragen. Dabei fand anscheinend keine besonders lebhafte Reaction statt.

Das Gemisch blieb bei den ersten Versuchen über Nacht in einer Eismischung stehen, wurde dann allmählich auf Zimmertemperatur und weiter auf 100° im Verlaufe von ca. vier Stunden erwärmt. Es entwichen neben Salzsäure und Flusssäure wenig zinnhaltige Dämpfe.

Bei 120° kam der grösste Theil des angewandten Zinnchlorids zurück. Bei weiterem Erwärmen bis zu heller Rothgluth erfolgte keine weitere sichtbare Destillation. Doch zeigte sich nach dem Oeffnen der Retorte der Hals mit einer schneeweissen, strahlig-krystallinischen Masse bedeckt, die sich trocken leicht entfernen liess.

Wird der Versuch in derselben Weise, wie beim Antimonpentafluorid so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäure mehr durch den Rückflusskühler entweicht, was nach etwa zwei Tagen der Fall ist, so enthält der Kolben kein freies Zinntetrachlorid mehr, und es erfolgt bei 120°, dem Siedepunkte des Zinntetrachlorids, keine Destillation. Wohl aber geht bei 130—220° Zinntetrachlorid über, und zwar in einer Menge, welche darauf hindeutet, dass sich eine bei dieser Temperatur zersetzliche Doppelverbindung $SnCl_4 . SnF_4$ gebildet hatte. Wenn über 220° keine Destillation mehr zu beobachten ist, wird das Thermometer aus der Hülse *f* (Fig. 3) herausgenommen und durch einen doppelt durchbohrten Gypsstopfen mit dünnen Messingröhrchen ersetzt, welche eine Kühlung der Hülse durch Wasser gestatten[1]). Man erhitzt nun langsam zur Rothgluth. Bei 750° sublimirt dann das Zinntetrafluorid und setzt sich an der Aussenseite der Hülse als strahlig-krystallinische Masse fest.

Unsere Ausbeuten an Zinntetrachlorid und Zinntetrafluorid bestätigen unsere Angaben betreffs der intermediären Bildung einer Verbindung $SnCl_4 . SnF_4$. Es wurden 30.0 g $SnCl_4$ angewandt, und erhalten 15 g $SnCl_4$ (neben Dampf und Verlust) und 13.0 g SnF_4, während man zur vollständigen Umsetzung des angewandten Zinnchlorids in $SnCl . SnF_4$ 17.1 g $SnCl_4$ und 12.9 g SnF_4 erwarten musste.

Zur Analyse wurde die Fluorbestimmung ähnlich wie beim Antimonpentafluorid ausgeführt. Das Zinn wurde in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die Fällung war erst nach ca. vier Stunden vollständig. Die Bestimmung des Zinns geschah als SnO_2.

Fl: angewandte Sbst.: 0.3263 g. Gef. CaF_2 0.2615 g, F 0.1274 g.
Sn: » » 0.3718 g. Gef. SnO_2 0.2913 g, Sn 0.2293 g.

Ber. Zinn 60.9 pCt. Gef. 61.6 pCt.
» Fluor 39.1 » » 39.04 ».

[1]) Die Wasserkühlung erfolgt am besten so langsam, dass das Wasser als Dampf entweicht.

Das Zinntetrafluorid ist äusserst hygroskopisch; es löst sich in Wasser unter Erwärmen und Aufzischen klar auf; die Lösung scheidet beim Aufkochen oder nach einigem Stehen Zinndioxyd ab.

Das spec. Gewicht beträgt 4.780. Zur Bestimmung des Siedepunktes wurde die Substanz in dem Platinkölbchen mit Einsatzrohr (*D*, Fig. 3), in welchem sich ein Thermoelement befand, zunächst an Letzteres ansublimirt. Sodann wurde weiter erhitzt, bis die Substanz vom Rohre abdestillirte. Diesen Punkt kennzeichnete ein mit dem Thermoelement verbundenes Galvanometer zu 705°.

Im Verlauf unserer Untersuchungen legten wir besonderes Gewicht auf die Siedepunkte und Dichten der neuen Verbindungen, die in folgender Tabelle mit denjenigen der entsprechenden Chloride zusammengestellt sind:

	Siedepunkt	Dichte	Mol.-Volumen	Mol.-Gewicht
$TiCl_4$	136°	1.728 (20.5°)	110	190.
TiF_4	284—7°	2.798 (20.2°)	45.8	124.
		2.833 (11.0°)		
$SbCl_5$	135°	2.340 (20°)	127	297.
SbF_5	155°	2.990 (22.8°)	72	215.
$SbCl_3$	223°	3.060 (26°)	74.0	226.5.
SbF_3	319°	4.395 (19.7°)	40.3	177.
Sb_3F_{11}	390°	4.188 (21°)	136	569.
$SnCl_4$	114°	2.225 (19°)	97	216.
SnF_4	705°	4.780 (19°)	40.8	195.

Die Tabelle lässt besonders in dem Molekularvolumen deutlich die unverhältnissmässig hohen Dichten der Fluoride gegenüber denjenigen der Chloride erkennen. Es scheint dies darauf hinzuweisen, dass die grosse Affinität des Fluors zu den übrigen Elementen eine besonders starke Verringerung des Molekularvolumens der Fluoride, sei es in seiner Gesammtheit, sei es in seinen einzelnen Summanden zur Folge hat.

Die Untersuchung der beschriebenen Fluoride wird fortgesetzt. Da die Reaction noch weiterer Anwendung fähig zu sein scheint, ist der Eine von uns mit seinen Schülern mit der Untersuchung einiger weiterer, auf diesem Wege darstellbarer Fluoride beschäftigt.

Berichtigungen.

Jahrg. 36, Heft 17, S. 4330, 75 mm v. o. lies: »E. Fischer und Ph. Wagner« statt »E. Fischer«.

» 37, » 1, » 159, 165 » v. o. lies: »S. 12.21« statt »S 13.21«.

» 37, » 2, » 336, 49 » v. o. lies: »mit im Spiele« statt »nicht im Spiele«.

» 37, » 2, » 409, 53 » v. o. lies: »C 66.98« statt »C 65.98«.

» 37, » 2, » 417, 92 » v. o. lies: »Gef. J 39.26« statt »Gef. J 36.26«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 22. Februar 1904.

Vorsitzender: Hr. E. Buchner, Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Vorsitzende berichtet:

»Von der chemischen Abtheilung der kaiserlichen Gesellschaft der Naturwissenschaften in Moskau ist uns die Nachricht von einem schweren Verluste zugegangen. Am 11. Februar verstarb dortselbst der Professor an der Universität

WLADIMIR MARKOWNIKOFF.

Ein langes, höchst erfolgreiches Forscherleben ist damit zu Ende gegangen. Der Verstorbene begann seine Laufbahn im Laboratorium von Butlerow in Kasan und arbeitete vorübergehend auch in Deutschland bei Erlenmeyer, v. Baeyer und besonders bei Kolbe. Vor drei Jahren war es ihm noch vergönnt, umgeben von Schülern und Freunden den 40. Jahrestag seines Eintrittes in die chemische Forschung zu feiern.

Die erste Stelle unter den Arbeiten Markownikoff's, welche fast ausschliesslich der organischen Chemie angehören, nehmen unzweifelhaft die schönen Studien über die kaukasische Naphta ein. Sie liessen dieses Erdöl als eine reichliche Fundquelle für cyclische Verbindungen erkennen. Neben Benzolderivaten finden sich darin insbesondere die Naphtene, gesättigte, ringförmige Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel C_nH_{2n}, deren sorgfältigster Abtrennung und genauester Untersuchung seit 1881 die Arbeitskraft Markownikoff's hauptsächlich gewidmet war. So wurde z. B. aus den Leichtölen das Cyclohexan isolirt und durch die mannigfaltigsten Derivate charakterisirt. Hand in Hand gingen damit Versuche zur synthetischen Darstellung ähnlicher Kohlenstoffringe, welche unter anderem zu der Erkenntniss beitrugen, dass bei der Reduction des Benzols durch Jodwasserstoff nicht, wie zuerst vermuthet, Cyclohexan, sondern in Folge einer Umlagerung Methylcyclopentan entsteht, und zur Darstellung von Cyclohexancarbonsäure durch Behandeln von Benzoësäure mit Natrium in siedendem Amylalkohol führten.

Diese für das Benzolproblem wie für die Terpenchemie gleich wichtigen Untersuchungen sichern Markownikoff für alle Zeiten ein ehrenvolles Andenken. Diejenigen aber unter uns werden sich seiner immer besonders gerne erinnern, welchen gleich mir das Glück zu Theil wurde, seine lebhafte und ungemein liebenswürdige Persönlichkeit kennen zu lernen.«

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung Markownikoff's von ihren Sitzen.

Der Vorsitzende begrüsst sodann die der Sitzung beiwohnenden auswärtigen Mitglieder, Hrn. Prof. Dr. A. Rindell (Helsingfors) und Prof. Dr. F. W. Semmler (Greifswald).

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 8. Februar 1904.

Der Vorsitzende theilt mit, dass die Deutsche chemische Gesellschaft sich an der am 13. Februar ds. Js. in Mannheim veranstalteten Feier des 70. Geburtstages von Hrn. Heinrich Caro durch Widmung einer Adresse betheiligt hat. Die von Hrn. C. Liebermann verfasste, von den HHrn. Th. Curtius (Heidelberg) und R. Knietsch (Ludwigshafen) überreichte Adresse hat folgenden Wortlaut:

Hochgeehrter Herr Jubilar!

An dem festlichen Tage, an welchem Sie auf eine in langer Lebenszeit vollbrachte, hervorragende und glanzvolle Lebensarbeit zurückblicken, darf die Deutsche chemische Gesellschaft, welcher die Ehrung technischer wie wissenschaftlicher Verdienste gleichmässig am Herzen liegt, unter den Glückwünschenden nicht fehlen.

Nach Beendigung Ihrer Studien am Berliner Gewerbeinstitut war es Ihnen vergönnt, im Beginn Ihrer technischen Laufbahn in England Augenzeuge der Geburt der ersten organischen Farbstofftechnik zu sein. Aber nicht nur wurde dadurch Ihr technisches Interesse in ausserordentlichem Maasse wachgerufen und Ihr technischer Blick in hohem Grade geschärft; Sie erkannten auch sofort den vollen Werth wissenschaftlicher Arbeit als bester Stütze der technischen. Ihre damaligen Arbeiten mit Griess über das Phenylenbraun, mit Wanklyn über Rosanilin u. a. geben davon Zeugniss.

Stets werden Sie an einer der ersten Stellen unter denen genannt werden, welche die chemische Farbenindustrie in Deutschland heimisch gemacht, sie hier zuerst zu ihrer heutigen hohen Blüthe erhoben und darin erhalten haben. Sie haben selbst die Farbstoffindustrie mit einer stattlichen Zahl schöner, neuer Farbstoffe beschenkt. Noch mehr trug zu dem Erfolge die Art Ihres Arbeitens

bei. Bei Ihren technischen Arbeiten schlugen Sie stets denselben, jetzt allgemein als richtig anerkannten Weg ein. In dem verschwiegenen Fabriklaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik prüften Sie zuerst alle einschlägigen wissenschaftlichen und technischen Resultate Anderer persönlich nach. Dann aber thaten Sie das Ihrige aus dem reichen Schatz Ihrer Ideen und Ihrer praktischen Gestaltungsgabe in förderlichster Weise, und neue technische Probleme stellend und lösend, hinzu. Schöne Beispiele dafür bietet die Geschichte fast aller grossen Zweige der Farbstofftechnik, namentlich derjenigen des künstlichen Alizarins, des Methylenblaus, des Fluoresceïns, der Azofarben und des Rosanilins dar. Ihre tiefe wissenschaftliche Durchdringung des Gegenstandes machte Sie auch zum hochgeschätzten Mitarbeiter mehrerer unserer hervorragenden wissenschaftlichen Forscher auch bei mehr theoretischen, klassisch gewordenen Arbeiten.

In diesem Sinn haben Sie länger als vier Jahrzehnte zum Segen der chemischen Industrie, zum Segen auch unserer chemischen Wissenschaft unentwegt fortgearbeitet.

Mögen Sie in Ihrer jetzigen Musse von den Geschäften noch lange Zeit, Kraft und Freude darin finden, an dem weiteren Ausbau der beiden grossen Gebiete, die Ihnen schon so viel verdanken, thätig zu sein.

Berlin, im Februar 1904.

E. Buchner,
Präsident.

C. Schotten,
Schriftführer.

W. Will,
Schriftführer.

Ferner zeigt der Vorsitzende an, dass die in der Generalversammlung vom 12. October 1903 beschlossenen Statutenänderungen durch Zuschrift des Oberpräsidenten der Provinz Brandenburg vom 14. Januar 1904 die behördliche Genehmigung erfahren haben.

Von der chemischen Gesellschaft in St. Louis ist der Geschäftsstelle die folgende Mittheilung zugegangen:

»In ihrer Sitzung vom 12. Januar d. J. hat die St. Louis Chemical Society die Errichtung einer Auskunftsstelle beschlossen, welche den Mitgliedern anderer chemischer Gesellschaften jede gewünschte Auskunft in Bezug auf die im Laufe dieses Jahres stattfindende Weltausstellung zu St. Louis ertheilen wird.

Anfragen sind an Hrn. Edward H. Keiser, Corr. Secretary, St. Louis Chemical Society, Washington University, in St. Louis zu richten.«

Vom »Verein Berliner Butterkaufleute« erhielt die Geschäftsstelle die Anzeige, dass eine Reihe landwirthschaftlicher Corporationen gemeinschaftlich die folgenden Preise für die Ermittelung von Verfälschungen von Butter und Schweineschmalz ausgesetzt hat:

1. 3000 Mk. für Ermittelung eines Verfahrens zur Feststellung von Palmenfetten in der Butter;
2. 1000 Mk. für Ermittelung eines Verfahrens zur Feststellung von Palmenfetten in Schweineschmalz;
3. 2000 Mk. für Ermittelung eines Verfahrens zur Feststellung von Schweineschmalz in Butter.

Preisbewerbungen sind längstens bis 1. Februar 1905 an den Verein Berliner Butterkaufleute, Büreau Berlin, Alexanderstr. 64, einzureichen, von welchem auch Näheres über die Bedingungen des Preisbewerbs zu erfahren ist.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Zerban, Dr. F., München;
Höchtlen, F., » ;
Veraguth, H., » ;
Lauch, Dr. R., Berlin;
Peter, Dr. A. H., Hastings;
Dakin, H. D., Heidelberg;
Korschun, G., Erlangen;
Amberger, Dr. K., Erlangen;
Matzdorff, O., Erlangen;
Werth, F. de, Berlin;
Jessen, H., Charlottenburg;
Maas, R., » ;
Goldstein, Dr. F., Breslau;
Mündler, Dr. M., Heidelberg.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Montemartini, Prof. Dr. Clemente, Turin (durch L. Balbiano und G. de Sanctis);
Ascoli, Dr. Alberto, Via Antonio Lecchi, Mailand
Wiederhold, Hermann, Phys.-chem. Univers.-Laboratorium, Giessen
Orbig, Heinrich, Phys.-chem. Univers.-Laboratorium, Giessen
(durch K. Elbs und A. Rohde);
Gesché, Dr. Louis, Rue van Monekhoven 3, Gent (durch F. Swarts und R. Stelzner);
Geib, Peter, Bayerische Str. 101, Leipzig (durch E. Beckmann und R. Stelzner);
Larsen, Dr. S., Fiolstrade 1, Kopenhagen (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
Fischesser, Alfred, Verona Chemical Co., Newark, N. Y. (durch H. Endemann und A. Wack);

Linne, Bruno, Theresienstr. 60, II r., München (durch A. Hilger und C. Mai);

Lengyel, Dr. Lorand von, Andrássy ut 2 oz III em. 12 (durch C. v. Than und R. Stelzner);

Sueur, Dr. H. R. Le, Chemic. Laboratory, St. Thomas's Hospital, London SE. (durch A. W. Crossley und P. Haas);

Volland, Dr. Hans, Ansbacherstr. 29, Berlin W. (durch P. Jacobson und A. Hesse);

Paschen, Dr., Hallestr. 35 I, Merseburg (durch C. Harries und F. Reutter);

Singer, Dr., Ludwig, Melanchthonstr. 8, Berlin NW. (durch A. Rosenheim und R. J. Meyer).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp; herausgegeben von G. Bodländer und W. Kerp. Für 1898 Heft 9. Für 1899 Heft 1. Braunschweig 1904.

148. Bulletin of the United States of Geological Survey, Nr. 209—217. Washington 1903.

227. Jahrbuch der Versuchs- und Lehr-Anstalt für Brauerei in Berlin. VI. Band. Berlin 1903.

845. Hyatt, A. Pseudoceratites of the cretaceous. (Monographs of the U. St. Geological Survey Vol. 44.) Washington 1903.

846. Clements, J. M. The Vermilion iron-bearing district of Minnesota. (Monographs of the U. St. Geological Survey Vol. 45). With an atlas. Washington 1903.

1729. Kalecsinszky, A. v. Die Mineralkohlen der Länder der Ungarischen Krone mit besonderer Rücksicht auf ihre chemische Zusammensetzung und praktische Wichtigkeit. Budapest 1903.

1730. Remsen, I. Einleitung in das Studium der Chemie, bearbeitet von K. Seubert. III. Auflage. Tübingen 1904.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
E. Buchner.	C. Schotten.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 8. Februar 1904.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: E. Buchner, A. Bannow, S. Gabriel, C. Harries, A. Heinecke, F. Mylius, A. Pinner, R. Pschorr, C. Schotten, W. Will, A. Wohl, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson und der Verwaltungs-Secretär Hr. R. Stelzner.

Auszug aus No. 30. Der Vorstand nimmt davon Kenntniss, dass der Verlag für Textil-Industrie (Sorau) sich bereit erklärt hat, den Mitgliedern der Deutschen chemischen Gesellschaft für den Bezug der »Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie« einen Vorzugspreis zu bewilligen und zwar den Jahrgang an alle Mitglieder innerhalb des deutsch-österreichischen Postgebiets portofrei für 16 Mk. (statt 22 Mk. 40 Pf.), an die ausländischen Mitglieder portofrei für 17 Mk. (statt 23 Mk. 60 Pf.) zu liefern. Die Bestellungen und Einzahlungen sollen an die Schatzmeisterei der Deutschen chemischen Gesellschaft gerichtet werden.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
E. Buchner.	W. Will.

Mittheilungen.

104. Otto C. Billeter: Ueber die Einwirkung von cyansaurem Silber auf Säurechloride.

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

III. Benzolsulfonyl-isocyanat, $C_6H_5.SO_2.N:CO$.

Wie früher[1]) gesagt wurde, reagiren die Sulfochloride auf cyansaures Silber unter Bildung von Isocyansäurederivaten. Im Gegensatz zu den Chloriden der Carbonsäuren findet in der Kälte keine Einwirkung statt, das Reactionsgemisch muss auf 120—140° erwärmt werden. Nach mehreren Versuchen wurde das Benzolsulfonylisocyanat nach folgendem Verfahren dargestellt.

[1]) Diese Berichte 36, 3213 [1903].

In einem starken Literkolben bringt man 200 g Benzolsulfochlorid und 230 g cyansaures Silber und erwärmt das Gemisch im Oelbade unter beständigem Umrühren bis 140°. So lange nicht genau diese Temperatur erreicht ist, findet keine Einwirkung statt. In mehreren Versuchen wurde das Reactionsgemisch längere Zeit bei 138—139° erhalten, ohne dass eine Einwirkung zu beobachten gewesen wäre, und als dasselbe auf 140° gebracht war, ging die Reaction vor sich.

Wenn die Temperatur auf 140° gestiegen ist, nimmt man den Kolben aus dem Bade heraus und schüttelt ihn energisch. Das Thermometer steigt von selbst, zuerst langsam bis 160° und dann plötzlich — unter Aufschäumen und Entwickelung von weissen, unerträglich riechenden Dämpfen — bis 245°.

Nach beendeter Einwirkung lässt man erkalten, um das halbfeste Product nachher mit Aether zu behandeln. Es ist aber unbedingt nöthig, den anzuwendenden Aether zuvor über Phosphorpentoxyd oder über einer flüssigen Legierung von Kalium und Natrium zu destilliren; denn nur über Natrium destillirter Aether erwies sich für diesen Zweck als ungenügend wasserfrei.

In der ersten Mittheilung habe ich schon betont, dass die Einwirkung der Sulfochloride auf cyansaures Silber die Entstehung von Anhydriden veranlasst, welche sehr leicht von nicht sorgfältig gereinigtem Aether in Aethylester umgewandelt werden. Selbst Spuren von Wasser, wie sie sich in über Natrium destillirtem Aether finden, und die selbst auf einen so wasserempfindlichen Körper wie Benzolsulfonylisocyanat ohne Einwirkung sind, führen schon diese Umwandlung herbei. Man erhält so mit unreinem Aether ein durch fractionirte Destillation nicht zu trennendes Gemisch von Benzolsulfonylisocyanat und benzolsulfosaurem Aethylester. Zur Isolirung dieses Esters wurde, wie folgt, verfahren:

Das Gemisch von Ester und Cyanat wurde mit Wasser behandelt, das gebildete Benzolsulfamid durch Natronlauge vom Ester getrennt, und der Letztere nach Waschen und Trocknen im Vacuum destillirt, wo er unter einem Drucke von 11 mm vollständig zwischen 152—153° überging (Sdp. 156° unter 15 mm nach Krafft und Roos).

0.2281 g Sbst.: 0.2791 g SO_4Ba.

$C_8H_{10}SO_3$. Ber. S 17.2. Gef. S 16.8.

Die Umwandlung von Anhydrid in Ester tritt mit über Phosphorpentoxyd destillirtem Aether nicht ein.

Das Reactionsproduct wird also mit reinem Aether erschöpfend ausgelaugt, und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterbleibt eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die oft freiwillig schöne, farblose Prismen auskrystallisiren lässt. Die von event. ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit wird in einem Fractionirkolben im

Oelbade bei 150° der Destillation im Vacuum unterworfen, so lange noch etwas übergeht. Der erkaltete Destillationsrückstand bildet eine gelbbraune, harte Masse, die neben schmierigen Nebenproducten hauptsächlich aus Benzolsulfonsäureanhydrid besteht. Ich werde darauf in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Die destillirte Flüssigkeit enthält noch etwa 3 pCt. Sulfochlorid, von dem sie durch längeres Erhitzen auf 140° mit cyansaurem Silber und erneutes Destilliren befreit wird.

Man erhält so eine dünne, farblose Flüssigkeit, die reines Benzolsulfonylisocyanat darstellt. 100 g Sulfochlorid geben durchschnittlich 35—40 g Cyanat.

0.1750 g Sbst.: 0.2232 g SO_4Ba. — 0.2124 g Sbst.: 0.2675 g SO_4Ba. — 0.3014 g Sbst.: 0.5094 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.3053 g Sbst.: 0.5150 g CO_2, 0.0956 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 13.35 ccm N (15.6°, 725 mm). — 0.2234 g Sbst.: 14.25 ccm N (17.2°, 726 mm).

$C_7H_5O_3NS$. Ber. C 45.87, H 2.76, S 17.50, N 7.67.
Gef. » 46.09, 46.01, » 3.13, 3.27, » 17.51, 17.80, » 7.14, 7.17.

Eine Molekulargewichtsbestimmung in Benzol gab folgendes Resultat:

0.4683 g Sbst.: in 9.879 g Benzol. Erniedrigung: 1.213° (k = 50).
Ber. M 183.1. Gef. M 205.8.

Benzolsulfonylisocyanat bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von schwachem, wenig stechendem Geruche, vom spec. Gewichte D_4^{19} 1.369, vom Sdp. 129.6° bei 9 mm Druck und 139.4° bei 13.5 mm.

In Benzol, Aether und Chloroform ist sie in jedem Verhältniss mischbar und erstarrt nicht bei —22°. Mit Wasser behandelt, zersetzt es sich heftig unter Entwickelung von Kohlensäure und Krystallabscheidung. Die Krystalle wurden nach Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol durch den bei 151° liegenden Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften mit Benzolsulfamid identificirt.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es ebenfalls in Benzolsulfamid, welches sich theils als Benzolsulfamidsulfat abscheidet, theils zu Benzolsulfosäure verseift wird.

Wenn gleiche Theile Cyanat und gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure gemischt werden, tritt sofort unter Entwickelung von Kohlensäure eine heftige Reaction ein. Es bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, in welcher ein grauweisser Körper suspendirt ist. Die filtrirte Lösung enthält Benzolsulfosäure, die durch das Baryumsalz identificirt wurde. Der feste Körper wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, woraus er in weissen, schimmernden, unscharf bei 236—239° schmelzenden Täfelchen erhalten wird. In Alkohol ziemlich leicht, in Wasser spielend löslich. Die wässrige Lösung giebt die Reactionen der Schwefelsäure, und eine Schwefelbestimmung zeigte, dass der Körper in der That das schwefelsaure Salz des Benzolsulfamids ist.

0.1678 g Sbst.: 0.3067 g SO_4Ba. — 0.1696 g Sbst.: 0.3112 g SO_4Ba.
$C_6H_7O_2NS . SO_4H_2$. Ber. S 25.13. Gef. S 25.09, 25.18.

Trockner Chlorwasserstoff ist ohne Wirkung. Jodwasserstoff dagegen wird vom Cyanat leicht verschluckt unter Bildung eines sehr zersetzlichen und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlichen Additionsproducts, dem wohl die Formel $C_6H_5.SO_2.N:CO, HJ$ zukommt. Der Körper raucht an der Luft, verliert leicht wieder den Jodwasserstoff beim Erwärmen, ist in Aether und Benzol unlöslich und zersetzt sich mit Wasser in Benzolsulfamid, Kohlensäure und Jodwasserstoffsäure. Die Jodwasserstoffbestimmung einer mit Aether gewaschenen und im Exsiccator rasch getrockneten Probe ergab den annähernden Werth von 38 pCt. (ber. 40.8 pCt.).

Aluminiumchlorid wirkt langsam auf das Cyanat unter Umwandlung in Benzolsulfochlorid und andere noch nicht untersuchte Producte ein. In Gegenwart von Benzol wirkt Aluminiumchlorid[1]) wie auf Phenylcyanat, indem es eine Condensation des Cyanats mit Benzol hervorruft, die, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ O:C \end{matrix}\!\!>N + C_6H_6 \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.SO_2 \\ C_6H_5.CO \end{matrix}\!\!>NH,$$

zu Benzoylbenzolsulfamid führt. Zum Theile wird auch in Gegenwart von Benzol das Cyanat in Chlorid übergeführt, welches sich nachträglich mit Benzol, in Gegenwart des überschüssigen Aluminiumchlorids zu Diphenylsulfon condensirt.

In einer Lösung von 2 Theilen Cyanat in der gleichen Menge Benzol setzt man 8 Theile Aluminiumchlorid, erwärmt eine Stunde im Wasserbade mit Rückflusskühler, destillirt das überschüssige Benzol ab und zersetzt den Rückstand mit Wasser. Es scheidet sich ein braunes Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Der Krystallbrei wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen und die filtrirte Lösung angesäuert. Es scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der nach Umkrystallisiren aus Alkohol bei 146° schmilzt (147° nach Wallach[2])). Eine Schwefelbestimmung, wie alle Eigenschaften des Körpers zeigten, dass in der That das Benzoylbenzolsulfamid vorliegt, welches Wallach durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzolsulfamid dargestellt hatte.

0.1051 g Sbst.: 0.0922 g SO_4Ba. — 0.1411 g Sbst.: 0.1243 g SO_4Ba.
$C_{13}H_{11}O_3NS$. Ber. S 12.27. Gef. S 12.09, 12.11.

Der in Natronlauge unlösliche Theil krystallisirt aus Alkohol in Täfelchen, die bei 124° schmelzen (127° nach Freund) und die Eigenschaften und Zusammensetzung des Diphenylsulfons besitzen.

0.1900 g Sbst.: 0.2022 g SO_4Ba. — 0.2194 g Sbst.: 0.2136 g SO_4Ba.
$C_{12}H_{10}SO_2$. Ber. S 14.65. Gef. S 14.66, 14.31.

---

[1]) Leuckardt, diese Berichte 18, 2338 [1885].
[2]) Ann. d. Chem. 214, 210.

Wie die anderen Isocyanate tritt Benzolsulfonylisocyanat leicht mit Hydroxyl-, Amido- und Imido-Gruppen enthaltenden Körpern in Reaction, um in Abkömmlinge des Harnstoffes und Urethans überzugehen.

1. Einwirkung von Alkohol.

Alkohol wirkt auf das Cyanat unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Benzolsulfonylurethan, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.OC_2H_5$, ein. Nach Abkühlung des flüssigen Productes erhält man eine krystallinische Masse, die, aus Alkohol umkrystallisirt, kleine Täfelchen vom Schmp. 109° bildet. In heissem Alkohol und Aether leicht löslich.

0.2075 g Sbst.: 0.2124 g SO_4Ba. — 0.2290 g Sbst.: 0.2321 g SO_4Ba.

$C_9H_{11}O_4NS$. Ber. S 13.99. Gef. S 14.07, 13.94.

Der Körper besitzt saure Eigenschaften und bildet ein Natriumsalz, welches erhalten wird durch Zufügen der berechneten Menge Natriumäthylat zu seiner alkoholischen Lösung. Es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, der in heissem Alkohol schwer und in Wasser spielend löslich ist. Dem Salze kommt wohl die folgende Constitutionsformel zu: $C_2H_5O.CO.N(Na).SO_2.C_6H_5$.

Ber. Na 9.18. Gef. Na 9.04, 9.05.

2. Einwirkung von Phenol.

Wenn man dem Cyanat die theoretische Menge Phenol zusetzt, so löst sich das Phenol unter Wärmeentwickelung auf. Nach dem Erkalten erstarrt das Product zu einer weissen, in Aether, Alkohol und heissem Wasser leicht löslichen Masse, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser constant bei 123° schmilzt. Eine Schwefelbestimmung bestätigte, dass der Körper der erwartete, in Natronlauge lösliche Benzolsulfonylcarbaminsäure-phenylester ist:

$$C_6H_5.SO_2.NH.CO.OC_6H_5.$$

0.1044 g Sbst.: 0.0889 g SO_4Ba.

$C_{13}H_{11}O_4NS$. Ber. S 11.70. Gef. S 11.57.

3. Einwirkung von Ammoniak.

Benzolsulfonylisocyanat wird in dem 4-fachen Volumen Aether gelöst und durch die Lösung ein Strom von trocknem Ammoniak geleitet. Es fällt sofort ein weisser Brei aus, der in Alkohol, heissem Chloroform und heissem Wasser leicht löslich ist. Der aus verfilzten, haarfeinen, bei 167.4° schmelzenden Nädelchen bestehende Körper ist, wie eine Analyse zeigte, Benzolsulfonylharnstoff,

$$C_6H_5.SO_2.N:C:O + NH_3 \longrightarrow C_6H_5.SO_2.NH.CO.NH_2.$$

0.1248 g Sbst.: 15.3 ccm N (16.1°, 721.8 mm).

$C_7H_8O_3N_2S$. Ber. N 14.03. Gef. N 13.74.

Primäre und secundäre Amine, sowie Amide wirken ebenfalls leicht auf Benzolsulfonylisocyanat ein. Die im reinen Zustande zu heftig wirkenden Amine werden zweckmässig in ätherischer Lösung verwandt, während die trägeren und meist in Aether schwer löslichen Amide mit dem Cyanat bis zum völligen Schmelzen der Masse erwärmt werden. Auf diese Weise erhielt ich

4. mit Anilin den *N,N'*-Phenyl-benzolsulfonyl-harnstoff, $C_6H_5.SO_2.NH.CO.NH.C_6H_5$.

Krystallinisches Pulver, in Aether unlöslich, in Wasser und Chloroform wenig, in Alkohol leicht löslich. Schmp. 158.4° (aus Chloroform).

0.1342 g Sbst.: 0.1114 g SO_4Ba. — 0.1470 g Sbst.: 0.1259 g SO_4Ba.

$C_{13}H_{12}O_3N_2S$. Ber. S 11.61. Gef. S 11.40, 11.76.

5. Mit Aethylanilin den *N,N*-Aethyl-phenyl-*N'*-benzolsulfonyl-harnstoff, $(C_6H_5)(C_2H_5)N.CO.NH.SO_2.C_6H_5$.

Verfilzte, seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 123.2°. In Alkohol, Aceton und heissem Wasser leicht löslich, in Aether schwer löslich.

0.1991 g Sbst.: 0.1528 g SO_4Ba.

$C_{15}H_{16}O_3N_2S$. Ber. S 10.55. Gef. S 10.54.

6. Mit Acetamid den *N*-Acetyl-*N'*-benzolsulfonyl-harnstoff, $CH_3CO.NH.CO.NH.SO_2.C_6H_5$.

In Alkohol und heissem Wasser leicht lösliche Täfelchen vom Schmp. 155-156°.

0.1714 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 716.3 mm).

$C_9H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 11.59. Gef. N 11.52.

7. Mit Benzamid den *N*-Benzoyl-*N'*-benzolsulfonyl-harnstoff, $C_6H_5CO.NH.CO.NH.SO_2.C_6H_5$.

Verfilzte, seideglänzende, feine Nädelchen vom Schmp. 208° (aus Eisessig). Der Körper ist, wie ein directer Versuch zeigte, identisch mit dem auf ähnliche Weise aus Benzoylcyanat und Benzolsulfamid erhaltenen.

8. Mit Benzolsulfamid den *N,N'*-Dibenzolsulfonyl-harnstoff, $CO(NH.SO_2.C_6H_5)_2$.

Der Körper krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prächtigen, centimeterlangen, farblosen Prismen, die bei 159° schmelzen. In

Alkohol und Eisessig sehr leicht, in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. In Natronlauge löslich.

0.1890 g Sbst.: 0.2634 g SO_4Ba. — 0.2749 g Sbst.: 0.3736 g SO_4Ba.

$C_{13}H_{12}O_5N_2S_2$. Ber. S 18.85. Gef. S 19.15, 18.81.

Laboratorium der Akademie Neuchatel (Schweiz).

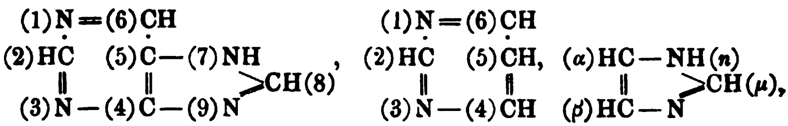
---

105. Richard Burian: Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinsubstanzen.

[Aus dem physiologischen Institut der Universität Leipzig [1]).]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.]

Die Purinsubstanzen leiten sich von einem condensirten Kerne ab, der einen Pyrimidinring in Vereinigung mit einem Imidazolring enthält; demgemäss zeigen die Purinderivate in ihrem reactionellen



Purin Pyrimidin Imidazol

Verhalten gleichzeitig Pyrimidin- und Imidazol-Charakter. So ist die »Alloxanreaction«, die sich bei vielen Purinstoffen findet, zweifellos durch die Gegenwart des Pyrimidinringes bedingt. Dagegen dürften andere typische Purinreactionen höchst wahrscheinlich auf den Imidazolring des Purinkernes zu beziehen sein: hierher gehört z. B. die gewöhnlich zur Abscheidung und Bestimmung der Purinsubstanzen benutzte Silberreaction der Letzteren. Während sich nämlich die Silberfällungen der Pyrimidinderivate, gleich den meisten anderen organischen Silberverbindungen, in einem Ammoniaküberschuss leicht lösen, liefern die Imidazolkörper, wie ich hier vorläufig bemerken möchte, mit ammoniakalischer Silberlösung flockige Niederschläge, die selbst in einem erheblichen Ammoniaküberschuss nur sehr wenig löslich sind; die Aehnlichkeit mit der bekannten Purinreaction liegt auf der Hand [2]).

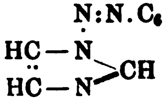
---

[1]) Abgeschlossen wurde die vorliegende Arbeit im chemischen Laboratorium der zoologischen Station zu Neapel.

[2]) Wenig löslich in Ammoniak sind die Silberverbindungen des Imidazols, des α,β,μ-Tribrom- und des n-Methyl-Imidazols, sowie der μ-Alkylimidazole; so gut wie unlöslich diejenigen der α,β-Imidazoldicarbonsäuren, des α,β-Diphenyl-μ-thioimidazols, des Benzimidazols etc. Einen gründlicheren experimentellen Vergleich der Imidazol- und der Purin-Silberverbindungen habe ich bereits in Angriff genommen.

Die nachstehende Mittheilung betrifft nun einen eingehender untersuchten, weiteren Fall von Uebereinstimmung im Verhalten der Imidazol- und der Purin-Derivate.

Wallach, Rung und Behrend[1]) haben angegeben, dass das Imidazol mit Diazobenzolchlorid unter Bildung eines in rothen Nadeln krystallisirenden Productes, des *n*-Diazobenzolimidazols (Diazobenzolglyoxalins):



reagirt. Die gleiche Fähigkeit, sich mit Diazokörpern zu lebhaft gefärbten Diazoaminoverbindungen zu vereinigen, kommt auch den *α*-, *β*- und *μ*-Substitutionsproducten des Imidazols zu (vergl. exp. Theil, A.). Sie fehlt nur denjenigen Imidazolderivaten, in denen die Stelle *n* bereits durch einen Substituenten besetzt ist (*n*-Methylimidazol), oder in denen die Amidinbindung durch Hydrirung verschwunden oder in Harnstoffbindung übergegangen ist (Amarin = *α*,*β*,*μ*-Triphenyldihydroimidazol, Diphenylacetylenmonureïn = *α*,*β*-Diphenylimidazolon) (vergl. exp. Theil, C.).

Ganz analogen Verhältnissen begegnen wir in der Puringruppe. Purinsubstanzen, in deren Imidazolring der Imidwasserstoff (bei 7) nicht substituirt und die Amidinbindung unverändert erhalten ist — z. B. Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin —, liefern mit Diazokörpern intensiv gefärbte Reactionsproducte, welche in ihren Eigenschaften den Diazoaminoverbindungen der Imidazole äusserst ähnlich sind (vergl. exp. Theil, B.)[2]). Substitutionen im Pyrimidinring hindern das Zustandekommen der Reaction nicht: dieselbe tritt z. B. auch ein beim Theophyllin = 1.3-Dimethylxanthin. Hingegen bleibt die Reaction aus, wenn das Imidwasserstoffatom bei 7 durch Methyl ersetzt ist (Theobromin = 3.7-Dimethylxanthin, Caffeïn = 1.3.7-Trimethylxanthin), oder wenn der Imidazolring, wie in der Harnsäure, nicht die Structur eines cyclischen Amidins, sondern die eines cyclischen Harnstoffs besitzt (vergl. exp. Theil, C.).

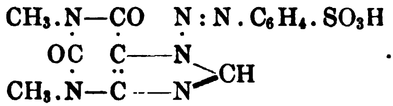
Durch die Gesammtheit dieser Thatsachen, insbesondere aber durch den Unterschied im Verhalten des Theophyllins einerseits, des Theobromins und Caffeïns andererseits wird unzweideutig bewiesen,

---

[1]) Ann. d. Chem. 235, 233; 271, 28.

[2]) Ich habe diese Reaction der Purinbasen bereits im Jahre 1898 (bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über den Purinstoffwechsel) aufgefunden und in meiner Habilitationsarbeit kurz erwähnt, sie jedoch erst im verflossenen Jahre gründlicher studirt.

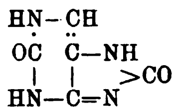
dass die Anlagerung des Diazokörperrestes an den Purinkern bei 7 erfolgt. Die Producte der Reaction zwischen Purinbasen und Diazokörpern stellen somit Diazoaminoverbindungen dar, welche denen der Imidazole vollkommen analog sind; ihre Constitution sei durch das Formelbild eines beliebigen Beispieles erläutert:



7-Diazobenzolsulfosäure-theophyllin

Die hier mitgetheilte neue Reaction der Purinbasen ist mannigfacher Anwendung fähig. So kann sie unter Umständen zur Entscheidung der Frage dienen, ob in einem Purinabkömmling bei 7 eine Substitution vorliegt. Ueber einen Fall, in welchem die Reaction in dieser Richtung mit Vortheil angewendet wurde, ist in dem nächstfolgenden Aufsatze Bericht erstattet.

Anmerkung. Die Fähigkeit der Purinbasen, mit Diazokörpern in derselben Weise zu reagiren, wie Imidazolderivate, welche die Amidinbindung enthalten, steht in bester Uebereinstimmung mit den (der obigen Darstellung zu Grunde gelegten) heute gebräuchlichen Purinbasenformeln. Dagegen ist sie unvereinbar mit den früher üblichen Structurformeln der Purinbasen; eine Substanz, deren Constitution der älteren Xanthinformel



entspräche, dürfte — nach den in der Imidazolgruppe gesammelten Erfahrungen — ebensowenig, wie die Harnsäure, im Stande sein, Diazoaminoverbindungen zu bilden. Die mitgetheilten Beobachtungen bringen also von einer neuen Seite her eine Bestätigung der gegenwärtig geltenden, durch die klassischen Untersuchungen von Emil Fischer begründeten und gesicherten Anschauungen über die Constitution der Purinbasen.

Zur Darstellung der Diazoaminoverbindungen der Imidazol- und Purin-Derivate bringt man die Letzteren, in Alkali gelöst, unter guter Kühlung mit einem Diazokörper resp. einem Diazotirungsgemisch zusammen: hierbei tritt sofort eine tiefrothe Färbung ein. Die Reactionsproducte scheiden sich nur in seltenen Fällen direct aus der alkalischen Flüssigkeit aus; meistens müssen sie erst nach verschiedenen, besonderen Methoden isolirt und gereinigt werden.

Die Diazoaminoverbindungen der Imidazole und der Purinbasen sind gelb bis roth gefärbte, häufig schön krystallisirende, beständige Substanzen. Mit ammoniakalischer Silberlösung geben sie rothe, meist gelatinöse Niederschläge, die gleich den Silberverbindungen der Imid-

azol- und Purin-Stoffe selbst, in einem **Ammoniaküberschuss fast unlöslich** sind; auch mit ammoniakalischer Bleilösung liefern sie amorphe, orangegelbe bis violettrothe Fällungen[1]). Sie besitzen ausgesprochenen **Farbstoffcharakter**; die unter Anwendung von Tetrazokörpern gewonnenen Producte färben Pflanzenfaser im alkalischen Bade direct.

Experimenteller Theil.

A. Diazoaminoverbindungen der Imidazole.

n-Diazobenzolsulfosäure-imidazol, $(C_3H_3N)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$. Zu einer eiskalten, ca. 5-procentigen Lösung von Imidazol[2]) in verdünnter Natronlauge wird die berechnete Menge Diazobenzolsulfosäure resp. Sulfanilsäure-Diazotirungsgemisch hinzugefügt. Das Reactionsproduct wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure abgeschieden[3]) und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus **wenig** Wasser gereinigt. Goldglänzende Schuppen oder Nadeldrusen, die ohne vorherige Verflüssigung bei 240—250° sich bräunen und bei 270—280° verkohlen. Die Substanz ist in kaltem Wasser mässig, in heissem Wasser leicht, in Alkohol wenig löslich, in Aether, Benzol, Ligroïn unlöslich; in Alkalien löst sie sich sehr leicht mit tiefrother Farbe. Silbersalz roth, gallertig, Bleisalz orangegelb, amorph.

0.2809 g Sbst.: 0.4417 g CO_2, 0.0847 g H_2O. — 0.4033 g Sbst.: 0.6231 g CO_2, 0.1123 g H_2O. — 0.3324 g Sbst.: 64 ccm N ($17^3/_4$°, 752.7 mm). — 0.2776 g Sbst.: 0.2562 g $BaSO_4$.

$C_9H_8N_4SO_3$.	Ber.	C 42.86,	H 3.17,	N 22.22,	S 12.70.
	Gef.	» 42.88, 42.74,	» 3.35, 3.09,	» 22.06,	» 12.67.

μ-Methyl-n-diazobenzolsulfosäure-imidazol, $(C_4H_5N)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$. Darstellung wie oben. Rothes Krystallpulver. Bräunt sich bei 150°, verkohlt bei ca. 250°. Sehr leicht löslich in heissem, leicht löslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether,

[1]) Die im experimentellen Theile bei den einzelnen Verbindungen unter den Schlagworten »Silbersalz«, resp. »Bleisalz« angegebenen Eigenschaften beziehen sich stets auf die in der ammoniakalischen Lösung der betreffenden Substanz durch ammoniakalische Silberlösung resp. durch Bleiacetat + Ammoniak erzeugten Niederschläge.

[2]) Die zur Darstellung der Diazoaminoderivate des Imidazols, des μ-Methyl- und des μ-Phenyl-Imidazols erforderlichen Ausgangsmaterialien wurden durch Erhitzen der entsprechenden Imidazoldicarbonsäuren (**Maquenne**, Compt. rend. **111**, 740) gewonnen.

[3]) Fällt dasselbe beim Ansäuern wegen zu grosser Verdünnung nicht aus, so lässt es sich durch Aussalzen (am besten mit Ammoniumsulfat) niederschlagen.

Benzol, Ligroïn. Verhalten zu Alkalien und zu ammoniakalischer Silberlösung wie bei dem unmittelbar vorher beschriebenen Product. Bleisalz hellroth.

0.2466 g Sbst.: 0.4104 g CO_2, 0.0686 g H_2O. — 0.2700 g Sbst.: 50 ccm N ($17^3/_4{}^0$, 746 mm). — 0.2376 g Sbst.: 0.2140 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{10}N_4SO_3$. Ber. C 45.11, H 3.76, N 21.05, S 12.08.
Gef. » 45.39, » 3.71, » 21.10, » 12.37.

μ-Phenyl-n-tetrazobiphenyl-imidazol, $[(C_9H_7N)N.N:N.C_6H_4—]_2$. Eine gekühlte Lösung von (2 Mol.) μ-Phenylimidazol in alkoholischer Natronlauge wurde mit der durch Diazotirung von (1 Mol.) Benzidin erhaltenen Flüssigkeit versetzt; die entstandene Verbindung wurde durch Eingiessen der dunkelrothen Lösung in angesäuertes Wasser ausgefällt und durch mehrmaliges Umfällen mit Wasser aus Alkohol, Waschen mit heissem Wasser und Auskochen mit Aether gereinigt. Braunrothes, mikrokrystallinisches Pulver, das sich, ohne zu schmelzen, bei ca. 260° schwärzt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in alkoholischer Natronlauge.

0.1820 g Sbst.: 0.4840 g CO_2, 0.0786 g H_2O. — 0.1982 g Sbst.: 39.9 ccm N (19°, 759 mm).

$C_{30}H_{22}N_8$. Ber. C 72.87, H 4.45, N 22.67.
Gef. » 72.53, » 4.80, » 22.55.

μ-Sulfhydryl-α, β-diphenyl-n-tetrazobiphenyl-imidazol, $[(C_{15}H_{11}NS)N.N:N.C_6H_4—]_2$. μ-Sulfhydryl-α, β-diphenylimidazol (Diphenylglyoxalinmercaptan), dargestellt nach dem Verfahren von Anschütz und Schwickerath[1]), wurde (2 Mol.) in Natronlauge und etwas Alkohol gelöst und unter Kühlung mit dem Diazotirungsgemisch von (1 Mol.) Benzidin zusammengebracht. Beim Ansäuern schied sich neben einer öligen Trübung das Reactionsproduct in rothgelben Flocken aus; dieselben wurden durch Umfällen gereinigt. — Orangenfarbige Drusen mikroskopischer Nadeln, die bei 110° erweichen und bei 120—122° unter Aufschäumen und Schwärzung schmelzen[2]). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in in Alkohol und Aether. In alkoholischer Natronlauge löst sich die Substanz leicht zu einer tiefrothen Flüssigkeit, in wässeriger Natronlauge nimmt sie, ohne sich zu lösen, die dunkelrothe Farbe des Natriumsalzes an.

0.2005 g Sbst.: 0.5239 g CO_2, 0.0848 g H_2O. — 0.1058 g Sbst.: 0.0672 g $BaSO_4$.

$C_{42}H_{30}N_8S_2$. Ber. C 70.98, H 4.22, S 9.01.
Gef. » 71.26, » 4.69, » 8.72.

---

[1]) Ann. d. Chem. 284, 8.

[2]) Wegen des niedrigen Zersetzungspunktes darf diese Verbindung zur Analyse nicht bei 100° getrocknet werden.

Auch die aus dem Sulfhydryl-diphenyl-imidazol — durch Oxydation mit $KMnO_4$ — darstellbare α,β-Diphenylimidazol-μ-sulfosäure vermag Diazoaminoderivate zu liefern. Die Verbindung, welche bei Combination der genannten Säure mit diazotirter Diaminostilbendisulfosäure entsteht, bildet schwarzrothe Flocken, deren alkalische Lösung Baumwolle blauroth anfärbt.

Imidazoldicarbonsäuren. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die Imidazol-α,β-dicarbonsäuren: sie geben mit Diazobenzolsulfosäure Verbindungen, welche die Zusammensetzung von Imidazolmonocarbonsäurederivaten besitzen. In der That lässt sich leicht feststellen, dass bei der Abscheidung der Reactionsproducte mittels Säure Kohlendioxyd entbunden wird. Die Menge desselben entspricht annähernd der Abspaltung von 1 Mol. Kohlendioxyd aus 1 Mol. Imidazoldicarbonsäure.

Versuch I. Ein Kölbchen mit dreifach durchbohrtem Stopfen wurde einerseits mit Waschflaschen, die Natronlauge enthielten, andererseits mit einer Barytwasservorlage und durch Vermittlung dieser Letzteren mit einer Saugpumpe verbunden; durch die dritte Stopfenbohrung war ein Trichterrohr geführt. In dem Kölbchen wurden 0.5038 g Imidazol-α,β-dicarbonsäure in kohlensäurefreier Natronlauge gelöst und hierauf unter langsamem Durchsaugen mit der berechneten Menge fester Diazobenzolsulfosäure, welche mittels kohlensäurefreien Wassers durch das Trichterrohr gespült wurde, zusammengebracht. Nach einer Viertelstunde wurde mit verdünnter Schwefelsäure (durch das Trichterrohr) angesäuert: alsbald entstand in dem bisher völlig klaren Barytwasser der Vorlage ein Niederschlag. Derselbe wurde unter Kohlensäure-Ausschluss filtrirt und gewaschen [1]), sodann in Salzsäure gelöst und in Baryumsulfat übergeführt.

Für Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure:

Ber. $BaSO_4$ 0.6362. Gef. $BaSO_4$ 0.6043.

Versuch II. Anordnung w. o., nur wurden an Stelle des Barytwassers die bei der Elementaranalyse gebräuchlichen Absorptionsgefässe vorgelegt, sodass die gebildete Kohlensäure direct gewogen werden konnte. Angewandt: 2.1525 g μ-Methylimidazol-α,β-dicarbonsäure.

Für Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure:

Ber. CO_2 0.5571. Gef. CO_2 0.4996.

Es ist wahrscheinlich, dass die Diazobenzolsulfosäurederivate der Imidazoldicarbonsäuren in Form ihrer Alkalisalze beständig und nur als freie Säuren nicht existenzfähig sind, dass die Absprengung des

[1]) Die Oeffnung in der Kuppe einer Glasglocke, in welch' letzterer sich über Natronkalk ein Kölbchen mit Trichter und Filter befand, wurde mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen; in der einen Bohrung steckte ein Natronkalkröhrchen, in der anderen ein Trichterrohr mit Hahn und aufgesetztem Natronkalkröhrchen. Der Inhalt der Barytvorlage wurde rasch in das Trichterrohr gebracht und dann aus diesem auf das Filter fliessen gelassen.

Kohlendioxyds somit erst beim Ansäuern erfolgt[1]). Welches von den beiden Carboxylen losgelöst wird, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; es muss deshalb fraglich bleiben, ob die unten beschriebenen Verbindungen als Derivate von α- oder von β-Imidazolmonocarbonsäuren aufzufassen sind[2]).

Zur Darstellung der Imidazoldicarbonsäuren wurde das Verfahren von Maquenne[3]) angewendet. Die mittels Säure (und eventuell durch Aussalzen mit Ammoniumsulfat) abgeschiedenen Diazoaminoverbindungen wurden meist durch Umfällen mit Essigsäure aus wenig Ammoniak und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Manchmal wurden behufs völliger Reinigung die Bleisalze hergestellt, die sich durch Ammoniumcarbonat (unter Zusatz von etwas Ammoniak) leicht wieder zerlegen lassen.

n-Diazobenzolsulfosäure-imidazolcarbonsäure,

$(C_4H_3O_2N)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$.

Je nach der Krystallisationsgeschwindigkeit gelbe Nadeln oder rothes, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Krystallpulver. Schwärzt sich über 265°. Löslich in kaltem, leichtlöslich in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Silbersalz bräunlich roth, gallertig, Bleisalz röthlich gelb.

0.4438 g Sbst.: 0.6520 g CO_2, 0.1111 g H_2O. — 0.1923 g Sbst.: 31.8 ccm N (20°, 750.0 mm). — 0.2317 g Sbst.: 0.1803 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_8O_5N_4S$. Ber. C 40.54, H 2.70, N 18.92, S 10.81.
Gef. » 40.11, » 2.78, » 18.69, » 10.68.

μ-Methyl-n-diazobenzolsulfosäure-imidazolcarbonsäure,

$(C_5H_5O_2N)N.N:N.C_6H_4.SO_3H + 2H_2O$.

Orangenfarbige, zu Drusen oder federartigen Gebilden vereinigte Nadeln. Bräunt sich bei ca. 120° und ist bei 150—160° gänzlich verkohlt. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Silbersalz hellroth, gelatinös, Bleisalz dunkel orangenfarbig.

---

[1]) Beim Zusatz der Säure zu dem rothen alkalischen Kuppelungsgemisch beobachtet man ein Tieferwerden der Nuance.

[2]) Mit diazotirtem Benzidin und diazotirter Diaminostilbendisulfosäure liefern die Imidazoldicarbonsäure-Producte, welche Baumwolle im alkalischen Bade roth färben. Ob es sich hier gleichfalls um Abkömmlinge von Imidazolmonocarbonsäuren handelt, wurde nicht untersucht.

[3]) Compt. rend. 111, 113 und 740.

Lufttrockne Substanz. 0.3863 g Sbst.: 0.5359 g CO_2, 0.1365 g H_2O. — 0.3105 g Sbst.: 44.8 ccm N (21°, 755.2 mm). — 0.6423 g Sbst.: 0.4362 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_5N_4S + 2H_2O$. Ber. C 38.15, H 4.04, N 16.18, S 9.25.
Gef. » 37.83, » 3.92, » 16.30, » 9.32.

Wasserverlust bei 100°. 0.2691 g Sbst.: 0.0289 g H_2O. — 0.3405 g Sbst.: 0.0367 g H_2O. — 0.2370 g Sbst.: 0.0252 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_5N_4S + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.40. Gef. H_2O 10.70, 10.77, 10.62.

Krystallwasserfreie Substanz. 0.2402 g Sbst.: 0.3744 g CO_2, 0.0656 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 33.1 ccm N (19.5°, 746 mm.) — 0.3038 g Sbst.: 0.2372 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{10}O_5N_4S$. Ber. C 42.58, H 3.22, N 18.06, S 10.32.
Gef. » 42.51, » 3.03, » 17.86, » 10.58.

μ-Phenyl-n-diazobenzolsulfosäure-imidazolcarbonsäure,
$(C_{10}H_7O_2N)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$.

Braunrothe, zu Drusen gruppirte mikroskopische Nädelchen. Färbt sich beim Erhitzen über 200° allmählich dunkler, ohne dass sich ein bestimmter Zersetzungspunkt angeben liesse. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Silbersalz bräunlich roth, gelatinös, Bleisalz scharlachroth.

Präp. A. 0.1445 g Sbst.: 0.2732 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — 0.2611 g Sbst.: 0.1582 g $BaSO_4$. — Präp. B. 0.1889 g Sbt.: 0.3554 g CO_2, 0.0639 g H_2O. — 0.2372 g Sbst.: 31.6 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{16}H_{12}O_5N_4S$. Ber. C 51.61, H 3.22, N 15.05, S 8.60.
Gef. » 51.56, 51.31, » 3.84, 3.76, » 15.36, » 8.32.

B. Diazoaminoverbindungen der Purinbasen.

7-Diazobenzolsulfosäure-xanthin-(2.6-Dioxy-7-diazobenzolsulfosäure-purin),
$(C_5H_3O_2N_4)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$.

Eine Lösung von Xanthin in Natronlauge nimmt beim Zusatz von Diazobenzolsulfosäure eine tiefrothe Farbe an; da sich die entstandene Verbindung indessen aus dieser Flüssigkeit nur schwer aschefrei gewinnen lässt, so wurde zur Darstellung derselben folgendermassen verfahren. 2.5 g Xanthin (aus Guanin) wurde in 250 ccm verdünnten Barytwassers, soweit möglich, gelöst und hierauf — ohne Rücksicht auf den Bodensatz — unter fortwährendem Schütteln und Kühlung durch eingeworfene Eisstücke langsam Sulfanilsäure-Diazotirungsgemisch[1]) hinzugefügt. Nach einigem Stehen wurde die intensiv rothe Flüssigkeit, die einen dunkel ziegelfarbigen Niederschlag enthielt, mit Essigsäure angesäuert; das ausgeschiedene Product wurde

[1]) Dies Gemisch war in der Weise bereitet worden, dass Sulfanilsäure (2.9 g) in Barytwasser gelöst, eine Lösung von Baryumnitrit (3.1 g) hinzugefügt und die Mischung unter Eiskühlung mit Essigsäure angesäuert wurde.

zur Entfernung von anhaftendem Baryumacetat mit etwas Ammoniumcarbonatlösung (unter Zusatz von Ammoniak) erwärmt, die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Flüssigkeit wiederum mit Essigsäure versetzt und der ausgefällte Körper aus wenig Wasser umkrystallisirt. Da die Substanz der Analyse zufolge noch etwas ungekuppeltes Xanthin einschloss, so wurde sie nochmals in Barytwasser gelöst resp. suspendirt, und die ganze Procedur wiederholt. Dunkeldottergelbe, rosettenförmig angeordnete oder gekreuzte Nädelchen, die beim Erhitzen bis auf 265° völlig unverändert bleiben. Löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, sehr leicht löslich in Alkalien unter Bildung einer tiefrothen Flüssigkeit. Die wässrige Lösung giebt mit Barytwasser einen dunkel ziegelfarbigen Niederschlag. Silbersalz dunkelroth, gelatinös, Bleisalz purpurfarbig.

0.1942 g Sbst.: 0.2805 g CO_2, 0.0437 g H_2O. — 0.2348 g Sbst.: 53.5 ccm N (22.5°, 756.4 mm). — 0.1208 g Sbst.: 0.0800 g $BaSO_4$,

$C_{11}H_8O_5N_6S$. Ber. C 39.28, H 2.38, N 25.07, S 9.52.
Gef. » 39.39, » 2.50, » 25.67, » 9.10.

7-Diazobenzolsulfosäure-theophyllin (= 2.6-Dioxy-1.3-dimethyl-7-diazobenzolsulfosäure-purin), $(C_7H_7O_2N_4)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$.

Eine ca. 5-procentige, wässrige Lösung von käuflichem Theophyllinnatrium (Boehringer) wird unter Kühlung mit der berechneten Menge (fester) Diazobenzolsulfosäure versetzt. Beim Hinzufügen von gesättigtem Barytwasser zu der bräunlichrothen Mischung entsteht ein orangerother Barytniederschlag, der abfiltrirt, gewaschen und mit wenig Ammoniumcarbonatlösung (unter Zusatz von etwas Ammoniak) zerlegt wird. Ansäuern der ammoniakalischen Lösung mit einigen Tropfen Eisessig bewirkt Abscheidung der Diazoaminoverbindung; dieselbe wird mit Essigsäure aus Ammoniak umgefällt[1]). Glänzende, orangerothe Nädelchen, die beim Erhitzen bis auf 265° unverändert bleiben. Leicht löslich in Wasser, mässig löslich in kaltem, ziemlich löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Aether; alkalische Lösung gelbroth mit bräunlichem Stich. Die concentrirte, wässrige Lösung giebt mit Barytwasser einen orangerothen Niederschlag. Silbersalz hellbraunroth, gallertig, Bleisalz hellroth.

0.2256 g Sbst.: 0.3530 g CO_2, 0.0705 g H_2O. — 0.1632 g Sbst.: 33.6 ccm N (19°, 750 mm). — 0.1827 g Sbst..: 0.1158 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}O_5N_6S$. Ber. C 42.85, H 3.29, N 23.07, S 8.79.
Gef. » 42.67, » 3.47, » 23.40, » 8.61.

[1]) Die beschriebene Methode ist zwar wegen der nicht geringen Löslichkeit des Barytniederschlages mit sehr erheblichen Verlusten verbunden (sie giebt nur 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute), liefert jedoch am schnellsten ein reines Product.

7-Diazobenzolsulfosäure-guanin (= *2-Amino-6-oxy-7-diazobenzolsulfosäure-purin*), $(C_5H_4ON_4)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$.

2.5 g Guanin aus Fischschuppen[1]) wurden ähnlich, wie es oben für das Xanthin beschrieben ist, in verdünntem Barytwasser mit Diazobenzolsulfosäure zusammengebracht und das aus der dunkelrothen Flüssigkeit durch Essigsäure abgeschiedene Rohproduct zur Beseitigung des anhängenden Baryumacetates mit Ammoniumcarbonat (+ etwas Ammoniak) erwärmt. Beim Erkalten der vom Baryumcarbonat abfiltrirten, ammoniakalischen Lösung krystallisirte die Diazoaminoverbindung als Ammoniumsalz aus; sie wurde aus wenig Wasser unter Zusatz einer kleinen Menge Essigsäure umkrystallisirt. Millimeterlange, gelbrothe Nadeln, die beim Erhitzen bis auf 270° durchaus unverändert bleiben. Löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol etc. In Alkalien, auch in Ammoniak und in verdünntem Barytwasser, löst sich die Substanz sehr leicht mit tiefrother Farbe; mit concentrirtem Barytwasser giebt sie einen purpurfarbigen Niederschlag. Silbersalz dunkelbraunroth, gelatinös, Bleisalz blauroth.

0.19725 g Sbst.: 0.2828 g CO_2, 0.0489 g H_2O. — 0.15335 g Sbst.: 38.4 ccm N ($16^1/_4$°, 743.6 mm). — 0.2039 g Sbst.: 0.1450 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_9O_4N_7S$. Ber. C 39.39, H 2.69, N 29.25, S 9.55.
Gef. » 39.10, » 2.75, » 29.30, » 9.76.

Versetzt man eine alkalische Guaninlösung mit der berechneten Menge diazotirten Benzidins, so scheidet sich die Diazoaminoverbindung ohne weiteres in Form kleiner, dunkelvioletter Nadeln aus. Die Substanz ist in Wasser und Säuren unlöslich, in verdünnten Alkalien wenig löslich. Eine alkalische Lösung des Productes, die noch einen ungelösten Ueberschuss des Letzteren enthält, färbt Baumwolle gleichmässig roth.

7-Diazobenzolsulfosäure-hypoxanthin (= 6-*Oxy-7-diazobenzolsulfosäure-purin*), $(C_5H_3ON_4)N.N:N.C_6H_4.SO_3H$.

Zu einer Lösung von 2 g Hypoxanthin (aus Fleischextract) in verdünntem Barytwasser wurde Sulfanilsäure-Diazotirungsgemisch[2]) hinzugesetzt; aus der tiefrothen Flüssigkeit schied sich ein körniger, carminrother Barytniederschlag aus. Die Zerlegung desselben, sowie die Isolirung und Reinigung der Diazoaminoverbindung wurden in der beim Diazobenzolsulfosäuretheophyllin geschilderten Weise durchge-

[1]) Vergl. Bethe, Zeitschr. für physiol. Chem. 20, 474; ferner Burian und Walker Hall, ebenda 38, 385.
[2]) Vergl. Anm. [1]) auf S. 703.

führt[1]). — Hellgelbe Nädelchen, die sich beim Erhitzen auf 270° nicht verändern. Löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung giebt mit concentrirtem Barytwasser einen carminrothen, krystallinischen Niederschlag. Silbersalz schwarzroth, gallertig, Bleisalz bläulich roth.

0.1502 g Sbst.: 0.2288 g CO_2, 0.0349 g H_2O. — 0.1487 g Sbst.: 34.2 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{11}H_8O_4N_6S$. Ber. C 41.25, H 2.50, N 26.25.
Gef. » 41.54, » 2.58, » 26.68.

7-Diazobenzolsulfosäure-adenin (= *6-Amino-7-diazobenzolsulfosäure-purin*).

0.75 g Adenin, das aus Heringssperma dargestellt war, wurde in wenig Natronlauge gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge Diazobenzolsulfosäure hinzugefügt. Beim Ansäuern der rothen Flüssigkeit mit Salzsäure fiel die Diazoaminoverbindung in bräunlichen Flocken aus; die Letzteren wurden zweimal aus wenig Ammoniak mit Essigsäure umgefällt. — Braunrothe, mikroskopische Nadeln, die sich beim Erhitzen über 180° dunkler färben, aber bei 270° noch ungeschmolzen sind. Löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Silbersalz dunkel rothbraun, flockig, Bleisalz purpurfarbig. — Das zur Verfügung stehende Material reichte leider nicht zu einer vollständigen Analyse aus. Ich hoffe, diese Lücke binnen kurzem — bei Gelegenheit einer weiteren Mittheilung über den Gegenstand — ausfüllen zu können.

Die Farbenreaction der Purinbasen mit Diazobenzolsulfosäure tritt auch in ziemlich verdünnten Lösungen ein. Am empfindlichsten scheint sie beim Guanin zu sein; eine Lösung von 0.02 g Guanin in 100 ccm verdünnter Natronlauge zeigt beim Zusatz von etwas Diazobenzolsulfosäure noch deutlich erkennbare Rothfärbung. Im normalen menschlichen Harn ist die Concentration der Purinbasen eine zu geringe, als dass die Reaction in merklicher Weise vor sich gehen könnte. Dagegen liefert die beim Ludwig'schen Verfahren der Harnsäurebestimmung von der auskrystallisirten Harnsäure abfiltrirte Flüs-

[1]) Beim Hypoxanthin scheint die Bildung der Diazoaminoderivate stets weniger vollständig zu verlaufen als beim Xanthin und insbesondere beim Guanin; ein Theil des angewandten Hypoxanthins blieb immer ungekuppelt, und zwar auch dann, wenn zur Herstellung der Hypoxanthinlösung statt Natronlauge oder Barytwasser Lösungen von Natriumbicarbonat oder Natriumacetat benutzt worden waren.

sigkeit, welche in einem Volumen von 10—15 ccm die Purinbasen aus 200 ccm Harn enthält, stets sehr lebhaft die »Diazoamino-reaction«.

Gegenwart fremder Substanzen scheint die Reaction im allgemeinen nicht zu beeinflussen. Gewisse Stoffe jedoch, insbesondere reducirende Agentien, vermögen schon in minimalen Spuren die Reaction zu verhindern oder zu beeinträchtigen.

Vielleicht ist es auf irgend eine derartige Störung zurückzuführen, dass ich bei zwei Präparaten von synthetischem Hypoxanthin, resp. Adenin[1]), nicht die gleichen Resultate erzielen konnte, wie bei den aus natürlichen Ausgangsmaterialien hergestellten Basen. Das Hypoxanthinpräparat, das sich bezüglich Löslichkeit und Silberreaction vollkommen wie natürliches Hypoxanthin verhielt, lieferte zwar die charakteristische Diazoaminoverbindung jedoch nur in sehr geringer Ausbeute. Die alkalische Lösung des synthetischen Adenins, das hinsichtlich seiner Löslichkeit und seines Verhaltens zu Pikrinsäure ebenfalls dem natürlichen Adenin durchaus glich, gab beim Zusatz der Diazobenzolsulfosäure überhaupt keine Rothfärbung.

C. Negative Befunde.

I. Imidazolderivate. — *n*-Methyl-imidazol, dargestellt durch Reduction von Methyltribromimidazol[2]), reagirt nicht mit Diazobenzolsulfosäure. Ebenso bleiben Lösungen von Amarin (= α, β, μ-Triphenyl-dihydroimidazol) in Natronlauge beim Zusatz von Sulfanilsäure-Diazotirungsgemisch vollkommen farblos; das angewandte Amarin lässt sich so gut wie quantitativ zurückgewinnen. — Alkalische Lösungen von Diphenyl-acetylenureïn (= α, β-Diphenyl-imidazolon), welches nach dem Verfahren von Anschütz und Schwickerath[3]) dargestellt war, nahmen zwar durch Diazobenzolsulfosäure eine leicht braunrothe Färbung an, doch wurde das Ureïn durch Säurezusatz fast quantitativ in unverändertem Zustand (rein weiss, Schmp. 202°) wieder erhalten.

II. Purinderivate. — Alkalische Lösungen von Theobromin, Caffeïn oder Harnsäure zeigen beim Zusatz von Diazobenzolsulfosäure keine Spur einer Rothfärbung; die Harnsäure lässt sich durch Ansäuern mit Salzsäure völlig unverändert wiedergewinnen.

Neapel, Januar 1904.

[1]) Die beiden Präparate (je 3 g) wurden mir von der Firma Boehringer & Söhne in dankenswerther Weise gratis zur Verfügung gestellt.

[2]) Wyss, diese Berichte 10, 1372 [1877]. [3]) Ann. d. Chem. 284, 21.

106. Richard Burian: Zur Kenntniss der Bindung der Purinbasen im Nucleïnsäuremolekül.

[Aus dem physiologischen Institut der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die Purinbasen des Nucleïnsäuremoleküls zeichnen sich vor dessen übrigen Bestandtheilen dadurch aus, dass zu ihrer Abspaltung eine sehr gemässigte Hydrolyse genügt. Schon beim blossen Auflösen der Nucleïnsäure in Wasser von 60° tritt eine partielle Absprengung der Purinbasen ein[1]), und nahezu vollständig wird dieselbe, wenn man 10 Minuten lang mit Wasser kocht[2]). Die sonstigen Componenten der Nucleïnsäure werden hierbei nicht aus ihrer Verbindung losgelöst.

Die Purinbasen sind also mit dem Reste des Nucleïnsäuremoleküls relativ locker verknüpft. Eine präcise Vorstellung von der Art der Verknüpfung fehlt bis jetzt; man weiss nur, dass es sich höchstwahrscheinlich nicht um eine »salzartige«, sondern um eine sogen. »organische« Bindung handelt[3]).

Die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene Purinbasen-Reaction giebt nun bei ihrer Anwendung auf die Nucleïnsäuren Resultate, welche geeignet erscheinen, einen etwas tieferen Einblick in den fraglichen Bindungsmodus zu eröffnen.

Versetzt man eine Lösung von Nucleïnsäure in Natronlauge mit Diazobenzolsulfosäure, so erfolgt keine nachweisbare Reaction: das Gemisch bleibt farblos, und die Nucleïnsäure lässt sich durch Salzsäure unverändert wieder ausfällen. Die Nucleïnsäuren vermögen somit trotz ihres erheblichen Purinbasengehaltes nicht mit Diazokörpern zu reagiren. Die Ursache hiervon liegt keineswegs in einer Störung, die den Eintritt der Reaction — etwa auch bei Gegenwart reactionsfähiger Stoffe — hemmen würde; denn Guanin, das zu einer Nucleïnsäurelösung hinzugefügt ist, verbindet sich völlig unbehindert mit Diazobenzolsulfosäure. Demnach müssen die Purinbasen im Nucleïnsäuremolekül unter besonderen Bedingungen stehen, welche ihre Reactionsfähigkeit gegenüber Diazokörpern aufheben. Die Letztere kommt erst zum Vorschein, wenn die Purinbasen durch Hydrolyse abgespalten worden sind: Zusatz von Diazobenzolsulfosäure zu (alkalisch gemachten) Nucleïnsäure-

[1]) Neumann, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1899, 552.

[2]) Kossel und Neumann, Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 74.

[3]) Die Gründe für diese Annahme s. bei Kossel und Neumann, a. a. O., ferner bei Kossel, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1894, 194 und bei Hammarsten, Zeitschr. f. physiol. Chem. 19, 19.

Zersetzungsflüssigkeiten bewirkt die Bildung der Diazoaminoverbindungen in vollkommen typischer Weise.

Experimentelle Belege. — I. Sperma-Nucleïnsäure. Als Ausgangsmaterial diente das Sperma von Heringen, die durch Einsalzen conservirt und längere Zeit aufbewahrt waren. Derartiges Material giebt — wahrscheinlich wegen »Denaturirung« des Nucleoproteïds — an verdünnte Säuren kein Protamin (Clupeïn) ab: das Letztere haftet in diesem Falle den Nucleïnsäureniederschlägen mit besonders grosser Hartnäckigkeit an. Infolgedessen führen hier weder die Miescher-Altmann'sche[1]), noch die Neumann'sche[2]) Methode der Nucleïnsäuredarstellung zum Ziele. Als brauchbar erwies sich schliesslich folgendes Verfahren, bei welchem zunächst (in Anlehnung an die Schmiedeberg'sche Methode[3])) die Kupferverbindungen der Nucleïnsäure dargestellt werden.

Das Sperma wird mit Wasser verrieben, zur Beseitigung der bindegewebigen Antheile durch ein Tuch gepresst, bis zum fast vollständigen Verschwinden der Chlorreaction mit Wasser centrifugirt und mit Alkohol und Aether entfettet. Den Rückstand löst man nach der Vorschrift von Neumann in heisser Natronlauge unter Zusatz von Natriumacetat, fügt nach dem Abkühlen so lange Kupfersulfat hinzu, bis sich aus der (durch Biuretreaction) violett gefärbten Flüssigkeit nucleïnsaures Kupfer und Kupferhydroxyd abscheiden[4]) und versetzt das Gemisch sodann mit dem gleichen Volumen Alkohol. Nach einigem Stehen wird der Kupferniederschlag abgesaugt, mit verdünntem Alkohol (ca. 30 Gew.-pCt.) gewaschen und in einer kleinen Menge warmen verdünnten Ammoniaks gelöst. Die Lösung übersättigt man unter Kühlung in einer Kältemischung mit Salzsäure, fällt den hierbei entstandenen Nucleïnsäureniederschlag mehrmals (unter Kühlung) aus Ammoniak mit Salzsäure um und wäscht endlich mit eiskalter verdünnter Salzsäure sorgfältig aus.

P-Gehalt der Nucleïnsäure. — 0.4136 g Sbst.: 0.1426 g $Mg_2P_2O_7$ = 9.62 pCt. P.

a) 1 g des Präparates wurde in 30 ccm warmer, verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung sofort in Eis abgekühlt. Zusatz von Diazobenzolsulfosäure bewirkte keine sichtbare Veränderung. Beim Ansäuern des Gemisches (unter Kühlung) schied sich ein rein weisser Niederschlag ab, der mehrmals aus Ammoniak mit Salzsäure umgefällt wurde: die P-Bestimmung ergab, dass es sich um unveränderte Nucleïnsäure handelte.

0.2107 g Sbst.: 0.0700 g $Mg_2P_2O_7$ = 9.28 pCt. P.

---

[1]) Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1889, 524. [2]) Ebenda 1899, 525.

[3]) Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 43, 57.

[4]) Ob der Niederschlag bereits Kupferhydroxyd enthält, lässt sich dadurch entscheiden, dass man eine Probe des ersteren anhaltend mit Natronlauge kocht: das nucleïnsaure Kupfer bleibt hierbei unverändert, während sich die beigemengten Bröckel des Kupferhydroxyds in der bekannten Weise bräunen.

b) Zu einer in genau derselben Weise bereiteten Nucleïnsäurelösung wurden 0.05 g Guanin hinzugefügt. Auf Zusatz von Diazobenzolsulfosäure entstand sofort sehr intensive Rothfärbung.

c) 1 g des Präparates wurde 1 Stunde lang mit verdünnter Salzsäure gekocht. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Thierkohle entfärbt, eingeengt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und auf ein Volumen von 30 ccm gebracht. — Diazobenzolsulfosäure rief lebhafte Rothfärbung hervor. Diese Rothfärbung war nicht, oder doch nicht bloss durch die aus der Nucleïnsäure abgespaltenen Kohlehydrate bedingt; denn beim Ansäuern mit Salzsäure bildete sich ein gelbrother Niederschlag, der vollkommen die Eigenschaften des Diazobenzolsulfosäure-guanins besass (insbesondere charakteristische Silberverbindung!).

II. Thymus-Nucleïnsäure. Darstellung aus Kalbsthymus nach dem Verfahren von Neumann.

a) 2 g Nucleïnsäure, in Natronlauge gelöst: Zusatz von Diazobenzolsulfosäure bewirkt keine Reaction.

b) 2 g Nucleïnsäure + 0.1 g Guanin, in Natronlauge gelöst: mit Diazobenzolsulfosäure starke Rothfärbung.

c) 2 g Nucleïnsäure mit verdünnter Salzsäure zersetzt, weitere Behandlung der Flüssigkeit, wie oben sub c) angegeben: mit Diazobenzolsulfosäure starke Rothfärbung. Beim Ansäuern mit Salzsäure scheiden sich bräunliche Flocken aus, die aus Ammoniak mit Essigsäure umgefällt werden. Die tiefrothe, ammoniakalische Lösung des Productes giebt mit ammoniakalischer Silberlösung einen schwarzrothen, gallertigen Niederschlag, der in Ammoniaküberschuss so gut wie unlöslich ist.

III. Hefe-Nucleïnsäure, nach der Altmann'schen Methode dargestellt.

a) 3 g Nucleïnsäure, in Natronlauge gelöst: mit Diazobenzolsulfosäure keine Reaction.

b) 3 g Nucleïnsäure + 0.1 g Guanin in Natronlauge: mit Diazobenzolsulfosäure Rothfärbung.

c) 3 g Nucleïnsäure, mit Salzsäure zersetzt und wie in den vorhergehenden Versuchen verarbeitet: mit Diazobenzolsulfosäure Rothfärbung. Salzsäure fällt aus dem Gemisch ein gelbrothes Product, das aus Ammoniak mit Essigsäure umgefällt wird. Die geringe, davon zur Verfügung stehende Menge giebt bei der Stickstoff-Bestimmung ein Resultat, das auf Diazobenzolsulfosäure-xanthin stimmt.

0.0300 g Sbst.: 6.5 ccm N ($14^3/_4{}^0$, 759 mm).

Die bei der Umfällung hinterbleibende Mutterlauge wird stark ammoniakalisch gemacht und mit ammoniakalischer Silberlösung versetzt. Der dunkelrothe, gallertige Silberniederschlag liefert bei der Analyse einen Kohlensäure-Werth [1]), der abermals auf Diazobenzolsulfosäure-xanthin passt.

[1]) Der Werth für Wasser ist etwas zu hoch, was vielleicht darauf beruht, dass die gelatinösen Silberniederschläge sich bei 100° schwer vollkommen trocknen lassen.

0.1725 g Sbst.: 0.0855 g Ag, 0.1260 g CO_2, 0.0392 g H_2O. — Auf Ag-freie Sbst. umgerechnet.: 0.0878 g Sbst.: 0.1260 g CO_2, 0.0464 g H_2O.

$C_{11}H_8O_5N_6S$. Ber. C 39.28, N 25.07.
Gef. » 39.13, » 25.37[1]).

Die Thatsache, dass die Nucleïnsäuren mit Diazokörpern nicht reagiren, gestattet — abgesehen von der Annahme etwaiger Hindernisse unbekannter Art — nur zwei Deutungen. Entweder sind die Purinbasen in den Nucleïnsäuren nicht ganz fertig vorgebildet[2]), sondern gewinnen erst im Momente ihrer Abspaltung die typische Structur. Oder aber die Purinbasen sind in der Weise gebunden, dass der Imidwasserstoff bei 7 durch den Rest des Nucleïnsäuremoleküls ersetzt ist; das Ausbleiben der Diazokörperreaction hätte dann bei den Nucleïnsäuren eine ähnliche Ursache, wie beim Caffeïn und Theobromin. Angesichts der Leichtigkeit, mit der die Purinbasen aus den Nucleïnsäuren schon beim blossen Erwärmen mit Wasser austreten, muss von den beiden genannten Möglichkeiten entschieden die zweite als die wahrscheinlichere bezeichnet werden.

Dafür, dass die Purinbasen thatsächlich durch Vermittelung eines Stickstoffatomes an den Rest der Nucleïnsäure, und zwar speciell an deren Phosphor gebunden sind, spricht auch noch ein anderer Umstand, auf den schon Osborne und Harris[3]) in dieser Beziehung hingewiesen haben: nämlich der Umstand, dass siedende Natronlauge — im Gegensatze zu kochendem Wasser und zu Säuren — die Purinbasen der Nucleïnsäuren nur sehr schwer abzuspalten vermag[4]). Dies erinnert durchaus an das Verhalten gewisser organischer Phosphorsäureamide gegen hydrolysirende Agentien. So ist nach einer Angabe von Stokes, die Osborne und Harris citiren, »in der Amidophenylphosphorsäure der Amidstickstoff gegen Säuren sehr unbeständig, gegen Alkalien sehr resistent.« Ich möchte hinzufügen,

[1]) Die an dieser Stelle mitgetheilten Analysen hat Hr. E. Singewald freundlichst für mich ausgeführt.

[2]) Man könnte sich z. B. vorstellen, dass der Imidazolring keine Amidinbindung aufweist, oder vielleicht überhaupt noch nicht geschlossen ist.

[3]) Zeitschrift für physiolog. Chem. 36, 85.

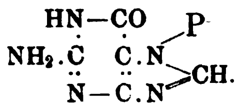
[4]) Wie unempfindlich die Nucleïnsäuren gegen Alkali sind, geht u. a. daraus hervor, dass man bei der Nucleïnsäure-Darstellung nach Neumann auf die Ausgangsmaterialien ohne Schaden eine siedende Lösung von 1.65 pCt. Natronlauge + 10 pCt. Natriumacetat eine halbe Stunde lang einwirken lässt; dehnt man die Kochdauer auf zwei Stunden aus, so erhält man allerdings ein etwas verändertes (depolymerisirtes?) Product, von einer Absprengung der Purinbasen ist aber auch dann noch nichts zu bemerken.

dass nach den Befunden von **Michaelis** und seinen Schülern[1]) auch die Dianilidophosphorsäure (I) und die Anilidophenylphosphinsäure (II)

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.NH \\ C_6H_5.NH - P{:}O \\ \quad\quad OH \end{array} \qquad\qquad \text{II.}\quad \begin{array}{l} \quad\quad C_6H_5 \\ C_6H_5.NH - P{:}O, \\ \quad\quad OH \end{array}$$

beim Kochen mit Alkali unverändert bleiben, während sie durch siedendes Wasser und leichter noch durch Säuren zu Anilin und Phosphorsäure resp. Phenylphosphinsäure verseift werden.

Höchstwahrscheinlich besteht also — nach Analogie der Phosphorsäureamide — in den Nucleïnsäuren eine directe Bindung zwischen Phosphor und Purinbasenstickstoff, und zwar muss es — wegen der Unfähigkeit der Nucleïnsäuren, mit Diazokörpern zu reagiren, — das *N*-Atom 7 der Purinbasen sein, das mit dem Phosphor des Nucleïnsäuremoleküls verknüpft ist. Es würde sich hiernach z. B. die Bindung des Guanins in den Nucleïnsäuren durch folgendes Schema darstellen lassen:



Neapel, Januar 1904.

107. F. v. Lepel: Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur und Ausbeute an Stickoxyden aus der Luft bei elektrischen Entladungen.

(Eingegangen am 1. Februar 1904.)

Bei den Versuchen über die Oxydation des Stickstoffes sah ich mich veranlasst, auf Grund der Arbeiten der HHrn. **Muthmann** und **Hofer** (diese Berichte **36**, 438 [1903]) den Eigentümlichkeiten des Flammenbogens zwischen zwei verschiedenartigen Elektroden näher zu treten. Der Bogen war 25 mm lang, die Anode ein Kupferdraht von 1 mm Stärke, die Kathode ein Stück Retortenkohle. Bei 11—12 Amp. und 60 Volt des primären Stromes liess sich Folgendes beobachten:

Die Erscheinungen, wie sie die HHrn. **Muthmann** und **Hofer** beschrieben, sind leicht wahrzunehmen. Auffallend war in diesem

[1]) Ann. d. Chem. **229**, 339 und **293**, 193.

Falle: 1. eine rosa Linie in der Mitte der Flamme, welche von der Anode ausgeht; 2. der bläulich-grüne Saum der Aussenzone, welcher an Farbenintensität nach der Kathode hin abnimmt (Kupferdämpfe); 3) die spitze, nach oben gerichtete Form der Flamme nahe bei der Kathode.

Schon diese Wahrnehmungen liessen einen polaren Unterschied der Flammentheile zwischen den Elektroden erkennen.

Die spectroskopische Beobachtung der Flammenbahn-Abschnitte bestätigt einen solchen. Schliesslich constatirte ich, dass das Verhalten der Flamme hinsichtlich der Stickstoffoxydation an den Polen auch verschieden ist. Es wurde dies bei folgender Versuchsanordnung erkannt:

Wenn durch enge Porzellanröhren aus beiden Enden der Flammenbahn die Luft durch bekannte Vorrichtungen abgesogen und durch Eisensulfat (2.5 pCt.) geleitet wurde, so färbte sich die Lösung an der Kathode nach sehr kurzer Zeit braun, ein Beweis für die Entstehung von Stickoxyd. (Bei Anwendung von Kaliumpermanganat erfolgt bekanntlich eine theilweise Entfärbung der Probe und Bildung von Salpetersäure.) An der Anode war diese Reaction fast gleich Null. Entfernt man aber die Porzellanröhren von den Elektroden, so kehren die Erscheinungen um: die Reaction ist an der Anode stärker als an der Kathode. Saugt die eine Röhre z. B. 2 cm von der Kathode entfernt, die andere 0.5 cm von der Anode die Luft aus dem Flammenbogen, so liefert die Anodenröhre mehr Stickoxyd. Die Zone der ungünstigen Anodenwirkung liegt daher nur ganz nahe an der Anode, ebenso die Zone der besten Kathodenwirkung nahe der Kathode.

Dies ist mit Rücksicht auf die Form der Flamme, welche sich nach der Kathode hin unter Bildung der braunen Spitze ausdehnt, auffallend. Die schlanke Form der Flamme an der Anode und die grössere Breite an der Kathode lassen die umgekehrte Erscheinung erwarten.

So aber scheint das Absaugen der stickoxydhaltigen Gase nicht an der Kathode, sondern an der Anode richtig zu sein. Bei den im vorigen Jahre (diese Berichte 36, 1251 [1903]) beschriebenen Versuchen befand sich die Kathode unten, die spitze Anode darüber; bei früheren Versuchen (v. Lepel, Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 46, 319 [1892]) erfolgte der Abfluss der Gase ebenfalls in der Richtung auf die Anode. Aus diesen Beobachtungen lässt sich vielleicht folgern, dass man mit Vortheil die Gase aus unmittelbarster Nähe des ganzen Flammenbogens, ohne den Luftzutritt zu verhindern, durch eine Saugevorrichtung entfernt und in einem besonderen Raum mit Wasser und Luft, bezw. Alkali und Luft zusammenbringt. Aus dem entstehenden Stickstoffdioxyd lässt sich Salpetersäure gewinnen.

II. Muthmann und Hofer sehen die Stickoxydbildung im hochgespannten Flammenbogen nur als eine Wärmewirkung an, berechnen die Temperatur auf ca. 1800° und stellen eine Gleichgewichts-Formel auf, nach welcher die Reaction am vortheilhaftesten vor sich gehen soll. E. Rasch (Dingler's polytech. Journ. 318, [1903] geht noch weiter und berechnet im voraus die Ausbeuten bei hohen Temperaturen, Anwendung von Leitern zweiter Klasse und niedrig gespanntem Strom.

Folgende Erwägungen führen aber dazu, die Reaction der Stickoxydbildung nicht lediglich als eine Folge der Wärmewirkung anzusehen.

1. Der Stickstoff wird zwar erst durch Energiezufuhr bei hoher Temperatur reactionsfähig (cf. Nitride), auch mit dem Sauerstoff verbindet er sich da erst (Stickoxyd), aber bei gewisser Steigerung zerfällt Stickoxyd in Stickstoff und Stickstoffdioxyd, später in Stickstoff und Sauerstoff. Die Erhitzung beider Gase auf tausende von Graden (cf. Rasch a. a. O.) allein thut es nicht. Man erinnere sich an den bekannten Kolbeschen Versuch der Stickstoffdioxydbildung mit Hülfe der Wasserstoffflamme in einem mit Sauerstoff und Stickstoff gefüllten Ballon, oder an die Salpetersäurebildung im Eudiometer, in welchem nach Bunsen Stickstoff und Sauerstoff mit ihrem doppelten Volumen Knallgas verpufft werden, oder schliesslich an die Verbrennungsproducte von Leuchtgas, Alkohol, Benzol, Aether u. dergl. mit ihrer Reaction von salpetriger Säure. In diesen Fällen handelt es sich nicht um sehr hohe Temperaturen. Dazu kommt, dass bei Benutzung des Flammenbogens kurze Flammen mit höherer Temperatur, oder sehr lange mit niedrigerer eine geringere Ausbeute liefern. Das Maximum der Ausbeute liegt in der Mitte: sie steigt mit der Flammenlänge schneller, als sie nach ihrem Maximum abnimmt. Es scheint ein günstiges Temperaturmaximum zu geben, welches möglichst innegehalten werden muss. Dies wird bei vermehrter Intensität des primären Stromes eine Verlängerung, bei verminderter eine Verkürzung der Flamme erfordern.

2. Der Zeit nach ist eine ganz kurze Flammenwirkung vortheilhaft, eine längere unvortheilhaft (v. Lepel, diese Berichte 30, 1028 [1897]). Die nöthige Temperaturerhöhung der Luft erfordert aber eine gewisse, der Flammentemperatur und der bewegten Luftmenge entsprechende Zeit: sie wird bedingt durch den Flammenbogen, die Form und Grösse des Entladungs-Raumes, sie hat bei einer Rückbildung des Stickoxyds zu Stickstoff und Stickstoffdioxyd ihr günstiges Maximum bereits überschritten.

3. Die Versuche bei Anwendung der Kleist'schen Flaschen, mit ihren heisseren Funkenentladungen, haben eine Verminderung der Aus-

beute ergeben[1]). Und ältere Versuche mit Influenzmaschinen zeigten, dass ein gewisses Maximum elektrischer Energie für die Stickstoffoxydation ausreicht. Ueberschreitung dieses Maximums dürfte eine Kraftverschwendung bedeuten[1]).

Aus all' diesem scheint mir zu folgen, dass nicht allein eine Wärmewirkung, sondern in der Hauptsache eine elektrische Wirkung für die Stickstoffoxydation durch den Flammenbogen maassgebend ist.

III. Für die hiesigen Versuche zur Gewinnung von Stickoxyden schien es daher nothwendig, den Einfluss der durch die Stromelemente bestimmten Temperatur des Flammenbogens auf die Ausbeute zu ermitteln. Dies geschah in dem diese Berichte 36, 1251 [1903] beschriebenen Apparate. Die Anode konnte rotiren, auf die Kathode Flüssigkeit tropfen, der Luftstrom regulirt und die Flammenbogenlänge verändert werden. Volts und Ampères, sowie Zeit der Versuchsdauer waren überall dieselben; das Thermometer befand sich immer in einer Entfernung von 12 cm oberhalb der Kathode. Die Temperatur der abziehenden Gase musste sich an dieser Stelle des Apparates in analoger Weise mit der Aenderung der anderen Factoren ändern, als wenn ihre Messung in nächster Nähe der Flamme vorgenommen wäre. Von den mehrfachen Versuchsreihen möge die folgende hier erwähnt sein:

Zusammenstellung nach Rotationen der Anode.

Flamme lang cm	Amp.	Volt	Temperatur	HNO_3 pCt.	erhalten mg
		Rotation: Null.			
0.5	10	64	39—40	2.5	62.5
1.0	10	65	43	2.4	60
1.5	10	60	64	3.8	95
2.0	10	64	64	6.3	252
2.5	10	65	70	6.3	252
		Rotation: Sechs pro Sec.			
0.5	10	62	63	4.1	200
1.0	10	62	70	4.1	164
1.5	10	61	70	4.0	180
2.0	10	60	71	5.0	150
		Rotation: Zwanzig pro Sec.			
0.5	10	68	67	4.4	176
1.0	10	68	86	2.5	150
1.5	11	68	96	2.2	112
2.0	11	68	98	2.5	100
2.5	11	67	101	2.5	100

[1]) v. Lepel, diese Berichte 36, 1251 [1903]; Ann. d. Phys. u. Chem., N. F. 46, 319 [1892].

Zusammenstellung nach Flammenlängen.

Rotation pro Sec.	Amp.	Volt	Temperatur	HNO_3 pCt.	erhalten mg
		Flamme 0.5 cm.			
0	10	64	39—40	2.5	62.5
6	10	62	63	4.7	200
20	10	65	67	4.4	176
		Flamme 1 cm.			
0	$10^1/_2$	65	43	2.4	60
6	10	62	70	4.1	164
20	10	68	86	2.5	150
		Flamme 1.5 cm.			
0	10	60	64	3.8	95
6	10	61	70	4.0	180
20	11	68	96	2.2	112
		Flamme 2 cm.			
0	10	64	64	6.3	252
6	10	60	71	5.0	150
20	11	68	78	2.5	100

Daraus folgt:

1. Zunahme der Lufttemperatur mit der Flammenlänge und der Anoden-Rotation.

2. Die Ausbeute steigt mit der Flammenlänge nur bei feststehender Anode (bis zu einem bald erreichten Maximum).

3. Eine mittlere Temperatur scheint im allgemeinen die beste zu sein[1]).

Die Temperaturmessung bezieht sich nicht auf die Flamme selbst, sondern sinngemäss auf die erhitzte Luft. Findet sich hierbei eine günstigste Temperatur für die Ausbeute, so kommt die Regulirung des Luftstromes in erster Linie in Frage. Es wird sich für jeden Apparat zunächst nur auf empirischen Wege das vortheilhafteste Verhältniss zwischen primären Watts, transformirter Energie und Luftmenge feststellen lassen. — Immerhin behalten die Muthmann-Hofer'schen Berechnungen auf Grund des Gleichgewichtsgesetzes ihre grosse Bedeutung für den praktischen Versuch.

Keineswegs soll die Nothwendigkeit einer relativ hohen Temperatur für den Oxydationsvorgang in Abrede gestellt werden. Aber es bleibt nach dem hier Berichteten doch mindestens abzuwarten, ob die

[1]) Selbstverständlich hängt die Temperatur ausserdem ab von der Stromstärke und Spannung, von dem Luftstrom, der Flüssigkeitsmenge und der Zahl der Flammen einer und derselben Stromquelle bei gleichzeitiger Benutzung mehrerer Entladungsapparate.

Verwendung von gewöhnlichen Lichtleitungsströmen der enormen Temperatur wegen zu einem praktischen Ergebniss führen wird.

Man vergleiche die Vorschläge von E. Rasch (loc. cit.) und das Patent von Gebr. Siemens & Co. vom 13. 10. 1903, nach welchem die Lichtkohlen abgekühlt und mit gewissen Salzen imprägnirt werden[1]).

Ich benutze, wie mitgetheilt, rotirende Anoden. Aber nicht die Rotationszahl der Anode, wie es nach meiner letzten Mittheilung a. a. O. S. 1253 scheinen könnte, sondern die durch langsamere oder schnellere Rotation verursachte Temperaturänderung veranlasst den Unterschied der Ausbeute an Säure. Z. B.:

Rot.: 4	Temp. 150°	Ausbeute 1.82 pCt.	Säure
» 64	» 130°	» 1.33 »	»

Im ersten Falle beobachtet man die bekannte Flamme, im zweiten nur ein rosaviolettes Lichtband.

Noch durch einen anderen Versuch lässt sich der Zusammenhang zwischen Rotations- oder Entladungs-Zahl mit der Temperatur nachweisen. Man kann die Entladungen vermehren, wenn man einen Elektrolyten wählt, der unter sonst gleichen Bedingungen eine höhere Unterbrechungsfrequenz erzeugt. Ich wählte nach Hausen[2]) Magnesiumsulfat, 20-procentig, mit Schwefelsäure angesäuert, und benutzte 3 verschiedene Wehnelt-Unterbrecher, von denen die beiden ersten mit Schwefelsäure (1.21 spec. Gewicht), der dritte mit Magnesiumsulfat gefüllt waren. Die Anode rotirte.

I. und II. 12 Amp. 55 Volt = 660 Watt. III. 10 Amp. 65 Volt = 650 Watt.

I. 92.4 mg HNO_3. II. 100.8 mg HNO_3. III. 31.5 mg HNO_3. Temperatur bei I. 85°, II. 87°, III. 61°.

Die Unterbrecher erforderten annähernd gleiche Watts:. Die Flammenerscheinung bei I. und II. war die bekannte grünlich-gelbe, der Ton der Unterbrechungen der gewohnte, die Temperatur annähernd die gleiche. Bei III. dagegen traten nur rosaviolette Lichtbänder mit einem bläulich-weissen Initialstreifen auf, der Ton entsprach der ausserordentlich hohen Frequenz der Stromstösse; die Temperatur war wesentlich niedriger.

Für die Ausbeute scheint eine geringere Entladungszahl vortheilhaft, demnach ist der Wehnelt-Unterbrecher für die Stickstoffoxydation überhaupt vielleicht durch einen anderen zu ersetzen. Man kann aber durch gleichzeitige Anordnung mehrerer Entladungsapparate,

[1]) Dass der Lichtbogen durch Imprägnirung der Kohlen mit leicht flüchtigen Metallsalzen verlängert wird, ist schon lange bekannt: vergl. Kollert, Physik, 1895, Leipzig bei J. J. Weber, S. 399.

[2]) Elektrotechnische Zeitschr. 1903, S. 213.

denen der hochgespannte Strom mit einem Vertheiler nach einander zugeführt wird, die Mängel der häufigen Stromstösse des elektrolytischen Unterbrechers einigermaassen vermindern[1]).

IV. In meiner letzten Publication (Diese Berichte 36, 1251 [1903]) habe ich auf die ungleich vortheilhaftere Anwendung gewisser Metallsalze hingewiesen, mit deren Lösungen die Kathode befeuchtet wird. Vergleicht man die Temperatur der abziehenden Gase aus zwei gleichzeitig benutzten Apparaten, in denen die Kathode des einen mit Wasser, die des anderen mit einer Salzlösung benetzt ist, so findet man einen wesentlichen Wärmeunterschied in beiden nicht. Z. B.:

Rot.:	Entladungsraum, auf der Kathode:	Watt:	Temp.:	Abs.-Raum:	HNO_3 mg
{16	Wasser	650	60°	Wasser	64
{16	$CuSO_4$	650	65°	KOH	126
{16	KOH	650	66°	$CuSO_4$	122
{16	Wasser	650	66°	Wasser	62.5

Nach einander in einem einzelnen Apparat angestellte Versuche lieferten beispielsweise die meiste Ausbeute an Salpetersäure:

Bei 90° und Benetzung der Kathode mit Wasser
» 90° » » » » » Titanchlorid
» 100° » » » » » Kupfersulfat

oder wiederum bei längerer Versuchsdauer:

	Temp.	HNO_3 mg
Die Kathode war trocken	100°	88
» » » mit Wasser benetzt . .	102°	96
» » » » Titanchlorid benetzt	98°	189

Hieraus scheint sich zu ergeben, dass die Benetzung der Kathode für die Ausbeute vortheilhaft ist.

Dann aber kann allein von einer Wärmewirkung nicht die Rede sein, sondern es müssen ausserdem chemische — allerdings durch die Hitze des Flammenbogens eingeleitete — Dissociationswirkungen eintreten.

Ebenso scheint die Thatsache, dass sich gewisse Elemente, welche sonst in der Hitze mit Stickstoff Nitride bilden (Li.Ca.Pb.Mg.B.Si), hier sich indifferent zeigen, andere aber (Co, Ti) nicht, darauf hinzudeuten, dass die Reaction nicht lediglich durch die Temperatur verursacht wird.

Die glühenden Dämpfe der wenigen in Betracht kommenden Elemente zeigen Spectra, in denen Linien mit den Sauerstoff- und Stickstoff-Linien zusammenfallen. Vielleicht liegt in der Uebereinstimmung

[1]) Vielleicht auch durch passende Wahl des Elektrolyten.

der Wellenlängen die Ursache der beobachteten Verstärkung der Reaction zwischen den Elementen der Salpetersäure.

Es bleibe für eine andere Gelegenheit vorbehalten, auf den Zusammenhang zwischen Metalldämpfen und Ausbeute näher hinzuweisen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die nitrithaltige Lösung von Salpetersäure aus den hiesigen Versuchen, mit Natriumcarbonat neutralisirt, einen Pflanzennährstoff liefert, welcher ebenso wie der Chilesalpeter aufgenommen wird. Den Culturpflanzen schadet das Natrium-Nitrit nicht[1]).

Auch über diesen Gegenstand wird bei anderer Gelegenheit berichtet werden.

Wieck bei Gützkow, Neuvorpommern, Januar 1904.

---

108. Wilhelm Biltz: Ueber die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Im Jahre 1857 berichtete Damour[2]) über eine äusserst auffällige Reaction: Fällt man eine Lösung von Lanthanacetat in der Kälte mit Ammoniak, so erhält man einen flockigen bis schleimigen Niederschlag, der sich nur schlecht filtriren lässt. Bringt man auf den ausgewaschenen Niederschlag ein wenig Jod, so färbt sich allmählich die ganze Masse dunkelblau, genau wie Jodstärke. Der Entdecker der Reaction sprach bereits die Vermuthung aus, dass der blaue Körper keine eigentlich chemische Verbindung sei; indessen ist der präcisen Beantwortung der Frage nach der Natur dieses Körpers durch quantitative Versuche bisher noch niemand näher getreten. Es erschien insbesondere wegen des Vergleiches mit der von Küster[3]) studirten Jodstärke wichtig, die qualitative Uebereinstimmung der Erscheinung im Zusammenhange mit ihrem quantitativen Verlauf zu betrachten;

---

[1]) Vergl. Max Schulz, Inaugural-Dissertation Königsberg 1903: Einfluss von Nitriten auf Keimung und Wachsthum von Pflanzen.

[2]) Damour, Compt. rend. 43, 976 [1857]; Chem. Centralbl. 1857, 127. Die Reaction ist in neuerer Zeit erwähnt bei: Possetto, Chem. Centralbl. 1898, I, 634; Behrens, Chem. Centralbl. 1902, I, 296; Treadwell, Qualitative Analyse, 2. Aufl., 391 [1902]; R. J. Meyer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 33, 31 [1903].

[3]) Ann. d. Chem. 283, 360 [1894].

denn nur auf diese Weise konnte man erwarten, das Gemeinsame zu finden, das zwei chemisch so überaus verschiedene Substanzen zum Hervorbringen der gleichen Erscheinung befähigt. Die im Folgenden mitgetheilten Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Paul Behre ausgeführt.

Die Reaction tritt nicht ein bei Verwendung von Lanthannitrat. Sie ist in hohem Maasse von der Beschaffenheit des Niederschlages abhängig. Nur das flockige, halb durchsichtige Präparat von der charakteristischen Beschaffenheit der Hydrogele, wie man es beim Arbeiten nach der Vorschrift von Damour erhält, ist wirksam. Ein mehr pulvriges, weisses Präparat, wie es meistens durch Fällen von siedenden Acetatlösungen erhalten wird, nimmt zwar eine geringe Menge Jod auf, aber mit braunschwarzer Farbe. Hat sich die blaue Verbindung einmal gebildet, so kann man indessen die Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt ist, ohne Schaden höheren Temperaturen aussetzen. Ein Zusatz von indifferenten Elektrolyten, wie Kaliumnitrat, ist ebenfalls ohne nachtheilige Wirkung. Man kann daher die Erscheinung auch mit Lanthannitrat hervorrufen, wenn vor der Fällung mit Essigsäure angesäuert wird Mit Sicherheit tritt die Reaction stets ein, wenn man eine Lösung von Lanthanacetat mit etwas Jodjodkalium versetzt und vorsichtig so viel Ammoniak hinzufügt, dass die braungelbe Jodfärbung noch nicht verschwindet. Erwärmt man nun ganz gelinde, so fällt allmählich ein dunkelblau gefärbter Niederschlag aus. Arbeitet man in sehr geringen Concentrationen, so erhält man eine blau gefärbte Lösung. Colloïdale Lösungen von basischem Lanthanacetat bezw. acetathaltigem Lanthanhydroxyd färben sich mit einigen Tropfen verdünnter Jodjodkaliumlösung schön blau.

Als Ausgangsmaterial für die quantitativen Versuche wurde Lanthanammoniumnitrat von der Firma Chenal, Douilhet et Cie., Paris, verwendet. Das durch Verglühen hieraus gewonnene Oxyd reagirt besonders in der Wärme lebhaft mit concentrirter Essigsäure. Das Reactionsproduct wurde in siedendem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Die wässrige, kalte Lösung der rein weissen Krystalle von Lanthanacetat wurde nach Vorschrift gefällt und der Niederschlag zunächst durch Decantiren, zuletzt auf dem Filter ausgewaschen. Uebrigens ist es nicht nöthig, das Präparat von den schwierig zu entfernenden Ammoniakresten völlig zu befreien; der Einfluss des Ammoniakgehaltes auf die Versuchsresultate ist, wie das Folgende ergiebt, leicht zu übersehen. Die Dosirung des Präparates erfolgte durch Abmessen in Pipetten. Vor jedesmaliger Entnahme wurde das zu einer Versuchsreihe immer frisch bereitete Hydrogel gut gemischt. Die Gleichmässigkeit der Substanz und die Brauchbarkeit der Messmethode wurde durch Ermittelung des Gehaltes bestimmter Volumina an La_2O_3

controllirt. Beispielsweise ergaben je 5 ccm Hydrogel einen Gehalt von 0.1222 g und 0.1216 g La_2O_3. 11.8 ccm Hydrogel lieferten 0.4093 g und 0.4084 g La_2O_3. Die Fehler liegen also unterhalb eines Procentes.

Gleiche Mengen Lanthanpräparat wurden nun mit gleichen Raumtheilen verschieden concentrirter Jodjodkaliumlösung bis zum eingetretenen Gleichgewicht auf einer Maschine geschüttelt; man kann im allgemeinen den Eintritt des Gleichgewichtes schon nach 1—2 Stunden erwarten. Die Jodlösung war durch Mischen einer ca. $^1/_5$-*n*. Jodlösung mit einer Lösung von so viel Jodkalium in Wasser bereitet, wie dem Gehalte der Jodlösung an Jodid entsprach. Die einzige Veränderliche bei diesen Versuchen war demnach die Concentration an Jod. Nachdem der innerhalb der Jodlösung schwarz erscheinende. tief dunkelblaue Niederschlag sich abgesetzt hatte, wurde ein Theil der Lösung abpipettirt, mit Natriumthiosulfat titrirt und die Gehaltsabnahme berechnet. Hatte sich der Niederschlag nicht völlig abgesetzt, so wurde die Lösung durch Asbest filtrirt, ohne dass hierdurch, natürlich die ersten Antheile abgerechnet, eine Veränderung in der Concentration an Jod bewirkt wurde. Bei der Berechnung des Gehaltes der Lösung an zurückgebliebenem Jod aus der titrimetrisch in einem Theile derselben gefundenen Menge könnte man im Zweifel sein, welches Gesammtvolumen in Rechnung zu setzen ist. Es wird dies davon abhängen, ob das mit Jod gesättigte Hydrogel denselben Raum einnimmt wie das ungesättigte, oder durch Wasser-Abgabe oder -Aufnahme eine Veränderung der Flüssigkeit bewirkt hat.

Der Einfachheit wegen wurde die erste Annahme gemacht, welche von der Wahrheit jedenfalls nicht erheblich abweichen dürfte; übrigens bleibt durch geringe, derartige Abweichungen das Gesammtbild der Resultate ungeändert.

I.

10 ccm Hydrogel = 0.129 g La_2O_3. Volumen der Lösung 100 ccm.

a	b	c	d
90.00	2.00	0.283	0.273
50.00	1.12	0.149	0.139
40.00	0.889	0.126	0.115
30.00	0.659	0.1025	0.0924
20.00	0.433	0.0743	0.0642
10 00	0.212	0.0419	0.0317
5.00	0.101	0.0256	0.0155

Es bezeichnet in dieser Tabelle:

a) Die Anzahl Cubikcentimeter ca. $^1/_5$-*n*. Jodlösung, welche in 100 ccm Mischung ursprünglich vorhanden waren.

b) Das nach beendeter Adsorption in der Lösung zurückgebliebene Jod in Gramm.

c) Die adsorbirte Menge Jod in Gramm.

d) Dieselbe Grösse durch Subtraction derjenigen Anzahl Gramm Jod, die durch anwesendes Ammoniak der Gesammtmenge entzogen worden sind, corrigirt. Die zu subtrahirende Zahl lässt sich leicht graphisch in der Weise ermitteln, dass man die Zahlen der Columne b und c in ein Coordinatensystem einträgt und die hierdurch bestimmte Curve auf die Concentration von b = 0 extrapolirt. Bei völliger Abwesenheit von Ammoniak wird die Curve natürlich den Nullpunkt des Systems schneiden, im anderen Falle parallel zu dieser gegen diejenige Axe verschoben sein, auf welcher die nicht verbrauchten Jodmengen aufgetragen sind. Im vorliegenden Falle betrug der Abstand, um welchen die Curve verschoben erschien, 0.0101.

Wie aus den Resultaten ersichtlich, nimmt in Analogie mit der Jodstärke der Gehalt an Jod in ausgeprägter Weise mit der Concentration der Lösung zu. Eine Annäherung an irgend einen constanten Werth ist nicht zu erkennen.

Weitere Versuchsreihen bestätigen dies.

II.

5 ccm Hydrogel = 0.221 g La_2O_3. Volumen 100 ccm.

a	b	c	b/c
90.00	2.025	0.200	10
70.00	1.595	0.136	12
50.00	1.14	0.100	11
40.00	0.909	0.0796	11
30.00	0.674	0.0675	10
20.00	0.449	0.0457	10
15.00	0.330	0.0410	8
5.00	0.112	0.0121	9

Das Präparat war ammoniakfrei. Die Quotienten von nicht adsorbirtem und adsorbirtem Jod in der letzten Spalte zeigen Annäherung an einen constanten Werth. Rund 10 Mal mehr Jod bleibt zurück, als adsorbirt wird.

III.

11.8 ccm Hydrogel = 0.409 g La_2O_3. Volumen 101.8 ccm. Subtrahend für die Ammoniakcorrection: 0.0419 g.

a	b	c	d	b/d
90.00	1.62	0.268	0.221	7.3
80.00	1.45	0.2315	0.190	7.6
70.00	1.25	0 216	0.174	7.2
60.00	1.07	0.187	0.145	7.4
50.00	0.887	0.1615	0.120	7.4
40.00	0.708	0.130	0.0885	8.0
30.00	0.518	0.111	0.0692	7.5
20.00	0.331	0.0881	0.0462	7.2
10.00	0.148	0.0621	0.0202	7.3
5.00	0.0562	0.0486	0.0067	8.3

Die Constante b/d zeigt, dass das vorliegende Lanthanpräparat einen etwas geringeren Theil des Gesammtjods addirt hat, als das der zweiten Serie, wie man sofort übersieht, wenn man auf jedesmal gleiche Mengen Lanthanoxyd umrechnet. Man sollte nach dem Absorptionsvermögen vom Präparat II hier einen Vertheilungscoëfficienten von etwa dem Werthe 5 erwarten.

Zur Vervollkommnung unserer Kenntnisse der Analogie von Stärke und dem Lanthanpräparat wurde noch eine colloïdale Lösung dieses Körpers geprüft. Reines Lanthanacetat diffundirt bei der Dialyse völlig; macht man aber vor der Dialyse mit Ammoniak so schwach alkalisch[1]), dass in der verdünnten Lösung noch kein Niederschlag entsteht, so hinterbleibt nach etwa 10-tägiger Dialyse — der Endpunkt wird daran erkannt, dass eine Probe des Dialysates ohne Rückstand verdampft — im Dialysator eine im auffallenden Lichte schwach getrübte, im durchfallenden Lichte klare, schwach gelbliche Lösung; die Lösung ist frei von Ammoniak, enthält aber Acetat. Je 20 ccm einer derartigen, 0.0552 g La_2O_3 enthaltenden Lösung wurden mit je 80 ccm Jodlösung verschiedenen Jod-, aber gleichen Jodkalium-Gehaltes gemischt, wodurch die Sedimentirung des Gels und die Aufnahme von Jod gleichzeitig bewirkt wurde. Die Einstellung des Gleichgewichtes wurde, wie vorher, durch Schütteln gefördert. Da das Volumen des ausgeschiedenen Gels bei diesen Versuchen unbekannt blieb, wurde dieser Werth bei der Berechnung der Concentration der zurückbleibenden Lösung durchweg vernachlässigt. Die Resultate sind daher mit einem, allerdings in Anbetracht der sehr geringen Lanthanmenge unbeträchtlichen Fehler behaftet. Indessen lässt sich die gesuchte Abhängigkeit deutlich zeigen, wiewohl natürtürlich ein constantes Theilungsverhältniss nicht berechnet werden kann.

IV.

a	b	c
80.00	1.985	0.044
50.00	1.24	0.027
40.00	0.994	0.020
30.00	0.744	0.017
20.00	0.494	0.013
10.00	0.246	0.0079
5.00	0.123	0.0035
2.00	0.0476	0.0030
1.00	0.0229	0.0025

Durch diese Versuche ist der Beweis geliefert, dass von dem Hydrogel und Hydrosol des basischen Lanthanacetats Jod im wesent-

[1]) Vergl. dazu Delafontaine, Chem. News 73, 284 [1896].

lichen nach der gleichen Art aufgenommen wird, wie von der Stärke. In beiden Fällen ist die aufgenommene Menge in augenfälligster Weise von der Concentration der mit dem Stoffe in Berührung stehenden Lösung abhängig. In beiden Fällen zeigt sich auch bei einem überaus grossen Ueberschusse von Jod keine Annäherung an irgend eine Constanz des Gehaltes an addirtem Jod; darnach wird die Annahme einer chemischen Verbindung unzulässig. Auf Grund dieses Befundes sprach Küster die Meinung aus, man könne die Jodstärke als feste Lösung von Jod in Stärke auffassen. Man kann diese Anschauung auf den vorliegenden Fall übertragen, zumal sich zeigt, dass innerhalb der angewandten Concentration die aufgenommene Jodmenge der nicht aufgenommenen proportional ist, sofern man bei der Berechnung der auf Seite 721 gemachten Annahme folgt. Es würde sich für das Lanthanpräparat nach dem Vertheilungssatze ergeben, dass in diesem und in der Lösung Jod von gleicher Molekulargrösse vorhanden ist.

Man kann indessen den untersuchten Vorgängen noch eine etwas abweichende, wie mir scheint, recht anschauliche Deutung geben. Bei weitgehender chemischer Verschiedenheit ist bei beiden Stoffen der physikalische Zustand, der Colloïdcharakter, der gleiche. Ausgefällte Colloïde, Hydrogele, besitzen ein in seiner Wirkungsart dem hier beobachteten ähnliches Adsorptionsvermögen, dessen Grösse von der Beschaffenheit des Hydrogels abhängt. Unter diesem Gesichtspunkte wird das Ausbleiben der Jodreaction bei einem physikalisch veränderten, pulvrig abgeschiedenen Lanthanpräparat verständlich; ebenso der Wechsel des Vertheilungscoëfficienten bei den Versuchen II und III. Bemerkenswerth ist ferner, dass die Ester der Euxanthinsäure, welche die ganz entsprechende Fähigkeit zur Jodaufnahme zeigen[1]), ebenfalls von colloïdaler Beschaffenheit sind.

Nach dieser Anschauung hätten wir das blaue Jodlanthanpräparat und die Jodstärke unter die auf dem Gebiete der colloïdalen Stoffe überaus häufigen Adsorptionsverbindungen zu rechnen.

Der Colloïdcharakter des Materials scheint mir eine nothwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für das Zustandekommen von Adsorptionen vorliegender Art zu sein. Welche weiteren Bedingungen erfüllt sein müssen, lässt sich zur Zeit nicht sagen.

---

[1]) Graebe, diese Berichte 33, 3360 [1900]. Narceïn-Krystalle sollen ebenfalls Jod mit blauer Farbe aufnehmen können. Dieser Vorgang ist noch so wenig studirt, dass er zur Zeit zu bündigen Schlüssen nicht verwendet werden darf.

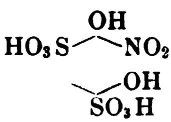
109. Hugo Kauffmann und Erwin de Pay: Herstellung des flüchtigen Nitroresorcins.

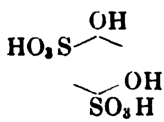
(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Die Mononitroderivate des Resorcins sind schwer zugängliche Substanzen, weil die Nitrirung des Resorcins weit davon entfernt ist, normal und glatt zu verlaufen. Da wir Untersuchungen ausführen wollten über die Aenderungen, welche die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Resorcins durch den Eintritt einer Nitrogruppe erfahren, sahen wir uns vor die Aufgabe gestellt, grössere Mengen der Nitroresorcine zu beschaffen und Verfahren zur leichten Gewinnung derselben auszuarbeiten. Für das flüchtige Nitroresorcin ist es uns geglückt, ein solches Verfahren aufzufinden[1]).

Das Verfahren, das in Nachfolgendem kurz beschrieben sei, besteht im wesentlichen darin, dass das Resorcin zunächst sulfurirt und dann erst nitrirt wird, und dass aus der entstandenen Verbindung wieder die Sulfogruppen abgespalten werden.

Beim Sulfuriren entsteht eine Disulfosäure, die zuerst von Piccard und Humbert[2]) dargestellt und deren Verhalten gegen salpetrige Säure schon mehrfach untersucht wurde[3]). Die Constitution dieser Disulfosäure war bis jetzt noch unbekannt und findet durch unsere Versuche ihre Aufklärung. Da die Sulfogruppen kaum anders als in *o*- oder *p*-Stellungen zu den Hydroxylen des Resorcins eintreten können, und da ferner das aus der Nitrodisulfosäure entstehende Nitroresorcin die Nitrogruppe in Stellung 2 hat, so sind für diese Säure und die Disulfosäure selbst nur folgende Formeln möglich:





Die Ueberführung des Resorcins in die Disulfosäure kann durch Behandeln mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure in der Kälte erreicht werden. Um aber eine vollständige Umwandlung in die Disulfosäure zu bewerkstelligen, ist es vortheilhaft, die Sulfurirung unter Erwärmen vorzunehmen. Bei der Nitrirung selbst muss für

---

[1]) Das nichtflüchtige Nitroresorcin stellten wir nach dem Verfahren von Giorgio Errera (Gazz. chim. 15, 261 [1885]) her, das indessen sehr umständlich und zeitraubend ist. Dasjenige Nitroresorcin, das aus Nitroacetylmetanilsäure (Patent Nr. 127203, 12 q) gewonnen werden kann, ist wahrscheinlich gleichfalls das nichtflüchtige: wir haben die Angaben nicht nachgeprüft.

[2]) Diese Berichte 9, 1780 [1876]. [3]) Fischer, Monatsh. 2, 331 [1881].

Kühlung Sorge getragen werden, da anderenfalls leicht Entwickelung von Stickoxyden stattfindet und auch die Bildung von mehrfach nitrirten Stoffen begünstigt wird. Am zweckmässigsten hat sich das Einhalten einer Temperatur von 10—15° erwiesen, wozu in den meisten Fällen Kühlung mit fliessendem Wasser genügte. Die Abspaltung der Sulfogruppen gelingt leicht, wenn man das Reactionsgemisch mit einer entsprechenden Menge Wasser versetzt und aufkocht. Keines der Zwischenproducte, weder die Resorcindisulfosäure, noch die Nitroresorcindisulfosäure, braucht isolirt zu werden, und darin besteht die Annehmlichkeit dieses Verfahrens. Unter den zahlreich angestellten Versuchen haben die folgenden Verhältnisse die günstigsten Resultate geliefert:

In 150 g rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1.875) wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade nach und nach 22 g feingepulvertes Resorcin eingetragen. Das Resorcin löst sich rasch auf, und nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Resorcindisulfosäure. Man lässt das Ganze erkalten und in den durch fliessendes Wasser gekühlten Brei eine Mischung von 12.6 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und 40 g rauchender Schwefelsäure (spec. Gew. 1.875) unter guter Turbinenrührung einfliessen. Dabei nimmt der weisse Brei allmählich gelbe Farbe an, wird immer dünner, bis schliesslich alles in Lösung gegangen ist. Man lässt nun einige Zeit stehen, giebt dann auf je 100 g des Reactionsproductes etwa 60 ccm Wasser hinzu und destillirt mit Wasserdampf, den man nach einiger Zeit überhitzt. Hierbei bildet sich das Nitroresorcin und geht in reichlicher Menge über. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man es in schönen, orangerothen Nadeln vom Schmp. 85°.

Bei den Arbeiten im Laboratorium beträgt die Ausbeute 50—60 pCt. Zum Schluss der Wasserdampfdestillation bemerkt man im Kühler das Auftreten langer, gelber Nadeln. Diese bestehen aus 4.6-Dinitroresorcin vom Schmp. 212.5°.

Die Analyse des Nitroresorcins, Schmp. 85°, ergab:

0.1348 g Sbst.: 0.2289 g CO_2, 0.0388 g H_2O. — 0 1457 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 746 mm).

$C_6H_5NO_4$. Ber. C 46.45, H 3.22, N 8.97.
Gef. » 46.31, » 3.23, » 9.10.

Die als Zwischenproduct entstehende Nitroresorcindisulfosäure kann leicht in Form ihres Kaliumsalzes isolirt werden. Man giesst das durch Nitriren erhaltene Reactionsgemisch auf Eis und sättigt die Lösung mit Chlorkalium. Das ausfallende Kaliumsalz wird mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und dadurch in schönen, gelben Nädelchen erhalten. Es ist dadurch gekennzeichnet, dass es beim Erhitzen mit

starker Schwefelsäure Nitroresorcin entwickelt, das durch seinen intensiven Geruch sofort wahrgenommen wird. Es krystallisirt wasserfrei.

0.2971 g Sbst.: 0.3484 g $BaSO_4$. — 0.4855 g Sbst.: 16.5 ccm N (15°, 727 mm). — 0.2710 g Sbst.: 0.1206 g K_2SO_4.

$C_6H(SO_3K)_2(OH)_2(NO_2)$. Ber. S 16.36, N 3.58, K 19.94.

Gef. » 16.10, » 3.81, » 19.98.

Das Nitroresorcin, das nunmehr eine leicht zugängliche, bequem in einem Tage herstellbare Substanz geworden ist, zeigt eine grosse Reactionsfähigkeit. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es zersetzt unter Bedingungen, bei welchen *o*- und *p*-Nitrophenol noch beständig sind. Von besonderem Interesse erscheint, dass es, in wässrigem Bicarbonat aufgelöst, stärker und tiefer gefärbt ist als in Natronlauge, ein Verhalten, in welchem es sich von den anderen isomeren Nitrodioxybenzolen, die alle in Natronlauge am tiefsten gefärbt sind, auffallend unterscheidet.

Wir haben das Nitroresorcin und seine Reductionsproducte zum Gegenstand ausführlicherer Untersuchungen gemacht, die noch fortgesetzt werden. E. de Pay wird zunächst in seiner Dissertation darüber berichten.

Stuttgart, den 9. Februar 1904. Technische Hochschule, Labor f. allgem. Chemie.

110. A. Binz und G. Schroeter: Berichtigung zu den Bemerkungen v. Georgievics' über die Färbetheorie.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. Februar 1904.)

Eine eingehende Widerlegung der kritischen Bemerkungen, die v. Georgievics an unsere Arbeit[1]) geknüpft hat[2]), erscheint uns für aufmerksame Leser unserer früheren Abhandlungen unnöthig. Wir halten es jedoch für zweckmässig, folgende Richtigstellungen zu geben:

1. v. Georgievics behauptet: »Binz und Schroeter weisen meine Kritik als unberechtigt zurück, indem sie die Zulässigkeit und Genauigkeit der colorimetrischen Methode, welche mir zur Prüfung ihrer Versuche gedient hatte, anzweifeln.« Darauf folgt eine ausführliche Zurückweisung unserer angeblichen Zweifel an der Methode.

v. Georgievics hat unsere Arbeit offenbar nur oberflächlich gelesen. Er würde anderen Falls gesehen haben, dass wir sagen:

[1]) Ueber den Process des Färbens II, diese Berichte 36, 3006 [1903].

[2]) Diese Berichte 36, 3787 [1903].

»Die Methode des Hrn. v. Georgievics ist aus den angegebenen Gründen in diesem Falle nicht einwandsfrei.« Dieser Fall betrifft den colorimetrischen Vergleich der Färbebäder nach dem Färben mit Amidoazokörpern in schwach und in stark salzsauren Lösungen[1]). Im Uebrigen haben wir die Brauchbarkeit der colorimetrischen Methode zu analytischen Bestimmungen nicht bestritten.

2. v. Georgievics beklagt sich ferner darüber, dass wir seine »quantitativen« Versuche nicht ohne Ironie besprochen haben. Ob wir ihm darin ganz Unrecht thaten, möge man auch aus dem zweiten Punkt beurtheilen:

Wir hatten die Vermuthung geäussert, dass die von v. Georgievics verwendete Wolle nicht säurefrei gewesen sei. »Um den gegen meinen Versuch gemachten Einwand ganz zu entkräften, habe ich denselben mit einem reinen Kammzug wiederholt, der sich bei der Prüfung auf Reinheit als vollkommen säurefrei erwiesen hatte,« sagt darauf Hr. v. Georgievics und hat zugleich die Freundlichkeit, uns eine Probe seiner Wolle einzusenden.

Wir brachten 1.4 g dieser Wolle[2]) in Wasser und liessen nach Zugabe von Phenolphtaleïn $^n/_{10}$-Natronlauge zutropfen. Die ersten Tropfen neutralisirten sich sogleich, die weiteren langsamer, nach Zugabe von 1.1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge blieb eine schwache Rothfärbung auf kurze Zeitdauer bestehen. Der Parallelversuch mit der von uns benutzten Wolle[3]) ergab bei Zusatz des ersten Tropfen Lauge deutliche Rothfärbung, die noch nach einigen Stunden erkennbar war.

[1]) v. Georgievics beachtet nicht, dass es sich bei diesen unter starkem Säureüberschuss ausgeführten Färbeversuchen um Verhältnisse handelt, über welche allgemeine Erfahrungen nicht vorliegen. Wir legen als Beispiel nochmals folgenden objectiven Befund dar: Bei den Färbungen mit Chrysoïdin und Bismarckbraun erscheint, wie früher von uns gezeigt wurde, die Nuancé der Woll- und Seiden-Faser aus stark saurem Bade gegenüber derjenigen aus schwach saurem Bade ceteris paribus verstärkt, während die Nuancen der erschöpften Bäder auf ein entgegengesetztes Resultat schliessen liessen. 4 g Wolle mit 230 ccm Flotte, welche 0.1 g Chrysoïdin und a) 0.035 g HCl, b) 2.13 g HCl enthielt, wurde in b) tiefer angefärbt als in a); die colorimetrische Vergleichung der erschöpften, auf gleiche Acidität gebrachten Bäder ergab dagegen für a) einen um ca. 10 pCt. niedrigeren Farbstoffgehalt als für b). Die Methode v. Georgievics' würde also hier als Maass für die Färbung der Faser ein ganz falsches Resultat ergeben.

[2]) Alsbald nach Empfang.

[3]) Ein sehr reiner Kammzug, den uns die Badische Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellt hatte. Die Wolle darf nicht längere Zeit säurehaltiger Laboratoriumsluft ausgesetzt bleiben, weil schon dadurch ihre Brauchbarkeit für den vorliegenden Färbeversuch merklich beeinträchtigt wird.

Die von v. Georgievics übersandte Wolle war also nicht säurefrei[1]). Seine quantitativen Versuche erscheinen danach werthlos.

Andererseits aber erklärt sich die Differenz zwischen unseren und v. Georgievics' Resultaten bei den Färbeversuchen mit *p*-azobenzolsulfosaurem Natrium wahrscheinlich noch aus einem anderen Moment. Wir haben die Färbungen, wie wir in unserer ersten Abhandlung angaben, mit Lösungen 1:1000 unter Anwendung von 3 pCt. des Faserstoffs an Farbstoff ausgeführt. v. Georgievics nimmt 6.3 pCt. Farbstoff von der Concentration 1.57:1000. Bei höherer Steigerung der Concentration und relativen Farbstoffmenge fanden auch wir deutlich erkennbare Färbungen der Wolle mit azobenzolsulfosaurem Natrium. Wir vermuthen, dass bei dieser mit Bezug auf die gewöhnlich eingehaltenen Färbebedingungen abnormen Versuchsanordnung die physikalischen Momente des Färbeprocesses, deren Mitwirkung wir nicht in Abrede gestellt haben[2]), oder noch unbekannte chemische Affinitäten zur Geltung kommen. Jedenfalls ist auch bei diesen abnormen Concentrationen der Abstand der Färbungen in neutraler und saurer Lösung ein so grosser und augenfälliger, dass aus Obigem ein Einwand gegen unsere theoretischen Schlussfolgerungen nicht hergeleitet werden kann[3]).

3. Wir hatten eine additionelle Condensation von thierischer Faser mit den desmotrop-chinoïden Farbstoffkernen, unter Hinweis auf die Chinhydrone, als möglich angenommen und den Umstand, dass sich einige Farbstoffe durch Alkohol von der Faser abziehen lassen, als Einwand nicht gelten lassen, da auch Chinhydrone z. Th. durch

[1]) v. Georgievics hat seine Wolle, um sie zu entsäuern, mit Wasser ausgekocht (vergl. l. c. S. 3789, Z. 23 v. oben). Das genügt bekanntlich nicht vergl. Knecht, diese Berichte 21, Ref. 708 [1888]).

[2]) A. Binz hat schon in der Discussion über die Theorie des Färbens gelegentlich einer Sitzung der Section IV b des internationalen Congresses für angewandte Chemie gegenüber v. Georgievics zum Ausdruck gebracht dass man sich bei der Beschäftigung mit den Vorgängen des Färbeprocesses nicht einseitig auf einen Standpunkt versteifen dürfe. Ich schliesse mich den diesbezüglichen Ausführungen meines Collegen an. G. Schroeter.

[3]) Unsere Beobachtung, dass *m*-Amidoazokörper gegenüber den *o*- und *p*-substituirten ein sehr geringes Färbevermögen besitzen, hat kürzlich durch eine Arbeit von Rupe und Porai-Koschitz eine Erweiterung erfahren (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 2, 449 [1903]). *m,m'*-Dioxyazobenzol färbt, wie wir neuerdings beobachtet haben, bei Gegenwart von Alkali nicht, dagegen unerwarteter Weise bei Gegenwart von Schwefelsäure (vergl. auch Jacobson und Hönigsberger, diese Berichte 36, 4104 [1903]). Benzolazocarbonsäure wird, wie wir zeigten (l. c.), auch durch Schwefelsäure am Färben gehindert.

Alkohol spaltbar sind. Dagegen führt neuerdings v. Georgievics die Ablösbarkeit des *p*-Oxyazobenzols von der Wolle mittels Benzol an und wirft dabei die offenbar ironisch gemeinte Frage auf: »Oder sollte vielleicht auch Benzol die Eigenschaft haben, die von Binz und Schroeter angenommene Verbindung von *p*-Oxyazobenzol und Wollsubstanz zu zerlegen?«

Die Antwort auf diese Frage hätte v. Georgievics u. a. aus den Literaturangaben über die Chinhydrone entnehmen können. Er würde daselbst verschiedene Vertreter dieser Körperklasse gefunden haben, die nicht nur durch Alkohol, sondern auch durch Aether, Petroläther und Benzol gespalten werden, und zwar nicht durch »Alkoholyse,« ein Wort, das v. Georgievics uns fälschlich in den Mund legt und das beweist, wie oberflächlich v. Georgievics auch hier wieder die von ihm kritisirte Arbeit gelesen hat, sondern durch Dissociationsvorgänge, hervorgerufen durch die Natur des betreffenden Lösungsmittels. Z. B. zerfällt Chinhydron selber beim Erhitzen mit Benzol auf 100° in seine Componenten, in heissem Wasser ist es unzersetzt löslich, erst beim Kochen verflüchtigt sich Chinon (cf. Beilstein, Handbuch). — Das Chinhydron aus Chinon und Dioxybenzophenon lässt sich aus wässrigem Alkohol umkrystallisiren, zerfällt aber in absolutem Alkohol, ebenso in Benzol und in Aether (Klinger und Standtke, diese Berichte 24, 1340 [1891]). — Das Chinhydron aus Dichlorchinon und Dichlorhydrochinon krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 H_2O, das wasserfreie Product zerfällt aber in Benzol in seine Componenten (Ling und Baker, Journ. chem. Soc. 63, 1321 [1893]).

Wir zweifeln nicht, dass Hr. v. Georgievics bei gründlicher Beschäftigung mit dem Gegenstand noch mehr solche Beispiele auch aus anderen Klassen additioneller Condensationsproducte finden und die Nutzanwendung für seine obige Frage daraus ziehen wird.

Nur ein Moment möchten wir hier noch zur Sprache bringen. v. Georgievics giebt an, dass auch Pikrinsäure sich durch heissen Alkohol von der Woll- und Seiden-Faser sehr leicht abziehen lasse[1]. Nun ist Pikrinsäure in Benzol, zu welchem sie eine besondere Affinität hat (cf. Benzolpikrat), sicher nicht weniger leicht löslich als in Alkohol; trotzdem wird, wie uns Hr. Knecht freundlichst mittheilt und unsere eigenen Versuche bestätigen, Pikrinsäure bei vielstündiger Behandlung der gefärbten Wollfaser mit Benzol im Soxhlet-Apparat nicht abgezogen. Muss man nicht daraus folgern, dass Pikrinsäure sich in einer Art chemischer Bindung auf der Faser befindet?

---

[1]) Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2, 254 [1903]. Uebrigens bedarf die völlige Extraction einer 3-procentigen Pikrinsäurefärbung von 4 g der Wollfaser einer mehr als 20-stündigen Behandlung im Soxhlet-Apparat.

111. Ferd. Henrich und A. Wirth: Ueber stereoisomere Oxime des Dypnons[1]).

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Vor kurzem haben C. Harries und F. Gollnitz[2]) ein Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Dypnon beschrieben. Sie gaben Dypnon zu einer Lösung von freiem Hydroxylamin in Alkohol, liessen die Mischung mehrere Tage stehen und dampften dann den Alkohol im Vacuum ab. Es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte, feste Substanz, welche durch entsprechende Reinigung weiss wurde und bei 109—110° schmolz. Die Untersuchung ergab, dass sich ein Additionsproduct von Hydroxylamin an Dypnon gebildet hatte, das die beiden Forscher »Dypnonhydroxylamin« nannten und dem sie die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C.CH_2.CO.C_6H_5 \\ CH_3\ \ NH.OH \end{array}$$

zuertheilen.

Einen ähnlichen Versuch, wie Harries und Gollnitz, hatte Delacre[3]) 1890 mit anderem Erfolge angestellt. Auch er liess eine alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin auf Dypnon bei Zimmertemperatur einwirken. Nach 10 Tagen wurde die Hauptmenge des Alkohols bei gewöhnlichem Druck abdestillirt und der Rückstand zur Krystallisation gestellt. Es schied sich eine Masse ab, die nach dem Trocknen auf Thon aus Petroläther umkrystallisirt wurde und dann einen Schmelzpunkt von 65° zeigte. Obwohl also Delacre unter ähnlichen Bedingungen gearbeitet hatte, wie Harries und Gollnitz, war ein anderer Körper entstanden, den der belgische Forscher als ein Oxim des Dypnons ansprach. Die Stickstoffbestimmung stimmte freilich schlecht auf diese Annahme, denn Delacre erhielt 7 pCt. statt 5—9 pCt.

Wir fanden, dass man den Körper von Delacre im Laufe weniger Stunden und in fast quantitativer Ausbeute erhält, wenn man die Oximirung des Dypnons in alkalisch-alkoholischer Lösung nach den Angaben von Auwers[4]) vornimmt.

2.2 g Dypnon wurden in Alkohol gelöst, mit alkoholischen Lösungen von 0.72 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.2 g Aetzkali ver-

---

1) Eine ausführlichere Publication erfolgt a. a. O.

2) Ann. d. Chem. 330, 229.

3) Bulletins de l'Academie Royale des sciences etc. de Belgique 20, 471, 3. Serie [1890].

4) Diese Berichte 22, 604 [1889].

setzt und die Reactionsmasse ein bis zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachdem der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt war, wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und dann verdunstet. Es hinterblieb eine Masse, die nach öfterem Umkrystallisiren in weisse, dünne Nädelchen überging, die bei 78° schmolzen. Als wir nach Delacre's Vorschrift den Körper vom Schmp. 65° herstellen wollten, erhielten wir jene Nädelchen, die gereinigt bei 78° schmolzen. Delacre hatte die Verbindung also in unreinem Zustande erhalten.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, dass in der That ein Oxim des Dypnons vorlag:

0.1329 g Sbst.: 0.394 g CO_2, 0.077 g H_2O. — 0.1728 g Sbst.: 9.2 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 81.00, H 6.30, N 5.90.
Gef. » 80.86, » 6.49, » 6.09.

0.1095 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 15 g Aether um 0.065°.
0.4036 g » » » » » » » » » 0.27°.

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. M 237. Gef. M 243 und 215.

Es gelang uns nun noch, ein zweites, von dem beschriebenen verschiedenes Oxim des Dypnons herzustellen, als wir Dypnon mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung fünf Stunden lang unter Rückfluss kochten. Nachdem dann der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt war, krystallisirten grosse, derbe Platten aus dem Rückstande aus. Mehrmals umkrystallisirt, zeigten sie einen Schmelzpunkt von 134°, nachdem vorher starke Sinterung eingetreten war. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, dass sich auf diesem Wege ein dem vorher beschriebenen isomeres Oxim gebildet hatte.

0.1988 g Sbst.: 0.587 g CO_2, 0.1145 g H_2O. — 0.1895 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. C 81.0, H 6.3, N 5.9.
Gef. » 80.9, » 6.4, » 5.9.

0.1274 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 20 g Aether um 0.055°.
0.2567 g » » » » » » » » » 0.115°.

$C_{16}H_{15}ON$. Ber. M 237. Gef. M 250 und 241.

Wenn man dieses neue Oxim vom Schmp. 134°, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und die Masse dann in Wasser giesst, so scheidet sich das isomere Oxim vom Schmp. 78° ab.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Isomerie dieser beiden Oxime auf eine verschiedene, räumliche Anordnung der gleichen Atomgruppen zurückzuführen ist. Auf dieser Annahme fussend,

giebt es zwei Möglichkeiten der Deutung. Von vornherein am wahrscheinlichsten ist Stereoisomerie im Sinne der Hantzsch-Werner-schen Theorie:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.C(CH_3):CH.\underset{\displaystyle \overset{\cdot\cdot}{N}\,OH}{C}.C_6H_5 & \text{und} & C_6H_5.C(CH_3):CH.\underset{\displaystyle HO\,\overset{\cdot\cdot}{N}}{C}.C_6H_5 \\ \text{Ia.} & & \text{Ib.} \end{array}$$

Andererseits ist aber auch eine verschiedene, räumliche Gruppirung um die Aethylengruppe in folgender Art:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} C_6H_5.C.CH_3 \\ \quad \| \\ HC.C{<}^{N.OH}_{C_6H_5} \end{array} & \text{und} & \begin{array}{r} C_6H_5.C.CH_3 \\ \| \quad \\ {}^{HO.N}_{C_6H_5}{>}C.CH \end{array} \\ \text{IIa.} & & \text{IIb.} \end{array}$$

denkbar.

Von einem Oxim der Configuration IIb könnte man erwarten, dass es intramolekular Wasser abzuspalten vermag und dabei in *d*-Phenyllepidin übergeht. Diese Wasserabspaltung gelang aber trotz mehrfacher Versuche nicht. Aus diesem Grunde und wegen der Aehnlichkeit der beiden Dypnonoxime mit Oximen, deren Isomerie allgemein nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie gedeutet wird, glauben wir auch die Isomerie der Dypnonoxime auf dieser Grundlage erklären zu sollen, zumal mehr als zwei structuridentische Oxime des Dypnons bisher nicht aufgefunden wurden.

Drückt man aber den Unterschied der beiden Dypnonoxime durch die Formeln Ia und Ib aus, so erhebt sich zunächst die Frage, welche Configuration dem einen, welche dem anderen Oxim zukommt. Sie konnte durch die Beckmann'sche Umlagerung leicht beantwortet werden. Bei dieser Reaction mussten sich folgende Anilide bilden:

Aus Ia:

$$C_6H_5.C(CH_3):CH.\underset{\displaystyle \qquad\qquad\qquad NH.C_6H_5,}{CO}$$

Anilid der β-Methylzimmtsäure,

aus Ib:

$$\overset{\displaystyle \qquad\qquad\qquad OC.C_6H_5;}{C_6H_5.C(CH_3):CH.HN}$$

β-Methyl-β Phenylvinylamid der Benzoësäure.

Bisher gelang es nach den üblichen Methoden nur, das Oxim vom Schmp. 134° glatt umzulagern.

5 g Dypnonoxim vom Schmp. 134° wurden in 50 ccm absolutem Aether gelöst und allmählich fein zerriebenes Phosphorpentachlorid in die Lösung eingetragen. Während der Reaction erwärmte sich die

Masse, Salzsäure wurde abgespalten, und es schied sich ein intensiv gelb gefärbter Körper ab. Als dessen Menge nicht weiter zunahm und das Phosphorpentachlorid nicht mehr verschwand, wurde die Reaction als beendet angesehen. Nach kurzem Stehen kam Eiswasser zu der Masse, die ätherische Lösung wurde abgehoben, gewaschen, getrocknet und verdampft. Es hinterblieb eine schmutzigweisse Masse, die durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn gereinigt wurde. Die so erhaltenen schneeweissen Blättchen schmolzen bei 121°, gaben die Tafel'sche Farbenreaction auf Anilide und zeigten die gleiche Zusammensetzung wie die Dypnonoxime.

0.1886 g Sbst.: 0.5617 g CO_2, 0.1063 g H_2O. — 0.1549 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 738 mm).

$C_{16}H_{15}ON$.	Ber.	C 80.00, H 6.3, N 5.9.
	Gef.	» 81.21, » 6.3, » 6.1.

Als diese Anilid mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 150° erhitzt wurde, enthielt die Salzsäure in beträchtlicher Menge Anilin. Daraus folgt, dass aus dem Dypnonoxim vom Schmp. 134° durch die Beckmann'sche Umlagerung β-Methylzimmtsäureanilid entstanden war, dass ihm somit die Configuration Ia zukommen muss. Für das Dypnonoxim vom Schmp. 78° bleibt dann die Configuration Ib. In Uebereinstimmung damit liess sich unter seinen Spaltungsproducten beim Umlagerungsprocesse Benzoësäure in beträchtlichen Mengen nachweisen.

Der besseren Uebersicht wegen geben wir eine vergleichende Nebeneinanderstellung der Oxime und ihrer wichtigsten Eigenschaften:

$C_6H_5.C(CH_3):CH.C.C_6H_5$ N·OH	$C_6H_5.C(CH_3):CH.C.C_6H_5$ HO.N
Syn-Dypnonoxim, Schmp. 134°, farblose, grosse, derbe Krystalle, schwerer löslich.	Anti-Dypnonoxim, Schmp. 78°, weisse, dünne, lange Nädelchen, leichter löslich.
Labil. Lagert sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in das Isomere vom Schmp. 78° um.	Stabil. Lagert sich nicht in sein Isomeres um.
Erleidet die Beckmann'sche Umlagerung glatt.	Konnte bisher nach Beckmann's Methoden nicht glatt umgelagert werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

112. Hugo Bauer: Zur Darstellung von Dialkylphtaliden.

(Eingegangen am 17. Februar 1904.)

Dialkylirte Phtalide wurden von Kothe[1]) und von Gucci[2]) dadurch hergestellt, dass sie auf Phtalsäureanhydrid Zinkstaub und Methyl- oder Aethyl-Jodid unter Druck und in der Hitze einwirken liessen. Die Einwirkung nahm mehrere Tage in Anspruch, und die Ausbeute war sehr schlecht. 200 g Phtalsäureanhydrid gaben nach Kothe 12 g Dimethyl- und 20 g Diäthyl-Phtalid.

Ferner wurden das Dimethyl- und Diäthyl-Phtalid von Ossipow und Rjassantzeff[3]) durch Einwirkung von Zinkmethyl bezw. Zinkäthyl auf Phtalylchlorid erhalten; auch diese Reaction nahm mehrere Tage in Anspruch, doch waren die Ausbeuten besser. Das Diäthylphtalid hatte auch schon Wischin[4]) in den Händen, er hielt es aber für ein Keton, eine Ansicht, welche V. Meyer und Treadwell[5]) widerlegten.

Ungleich leichter und mit bedeutend besserer Ausbeute erhielt man das Dimethyl- und Diäthyl-Phtalid, wenn man die bekannten Grignard-schen Magnesiumalkyljodide auf Phtalsäureanhydrid einwirken lässt. Es gelang mir auf diese Weise, die beiden Phtalide mit einer Ausbeute von 75—80 pCt. der Theorie zu erhalten.

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass man zu einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Magnesiumjod-Methyl oder -Aethyl 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid in fein gepulvertem Zustande langsam und unter Kühlung eintrug. Ist alles eingetragen, so lässt man das Reactionsgemisch noch ungefähr eine Stunde stehen, zersetzt es hierauf mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure und extrahirt mit Aether. Der Letztere wurde durch Destillation entfernt, und es hinterblieb ein öliger Rückstand, welcher selbst nach wochenlangem Stehen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Wurde derselbe aber mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung gewaschen, so wurde er unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure sofort fest. Diese Verhinderung der Krystallisation rührt also, wie auch schon Wischin angegeben hat, von geringen Verunreinigungen her; in diesem Falle scheinen es geringe Mengen an Phtalsäure zu sein, denn es konnte aus dem natriumcarbonathaltigen Waschwasser durch Salzsäure Phtalsäure isolirt werden.

[1]) Ann. d. Chem. 248, 56.
[2]) Atti della reale Academia dei Lincei [5] 6, I, 296.
[3]) Bulletin de la Société chimique de Paris [3] I, 166.
[4]) Ann. d. Chem. 143, 262. [5]) Diese Berichte 17, 817 [1884].

Das Dimethylphtalid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2}{CO}>O$, bildet, aus Petroläther umkrystallisirt, schöne Krystalle vom Schmp. 67—68°, wie Kothe angegeben hat. Sdp. 274—275° (Kothe 271°). In Natronlauge löst es sich auf, fällt aber beim Zusatz von Salzsäure wieder aus. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwer in heissem Wasser. Mit Kalihydrat geschmolzen entsteht Benzoësäure.

0.2083 g Sbst.: 0.5370 g CO_2, 0.1127 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 70.07, H 6.17.
Gef. » 70.32, » 6.05.

Rauchende Salpetersäure löst das Phtalid ohne jede Stickoxydentwickelung unter Erwärmen. Beim Eingiessen in kaltes Wasser scheidet sich ein Product ab, welches, aus Petroläther umkrystallisirt, in feinen, verfilzten Nadeln erhalten wurde. Schmp. 131—132°. Es war stickstoffhaltig, und die Analyse spricht es als ein Mononitrodimethylphtalid an.

0.3011 g Sbst.: 0.6374 g CO_2, 0.1080 g H_2O — 0.3762 g Sbst.: 23.6 ccm N (22°, 740 mm).

$C_{10}H_9O_4N$. Ber. C 57.49, H 4.34, N 6.76.
Gef. » 57.75, » 4.01, » 6.96.

Das Diäthylphtalid, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_2H_5)_2}{CO}>O$, bildete, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Rjassantzeff, aus Petroläther umkrystallisirt, schöne, grosse, farblose Pyramiden vom Schmp. 54°, während Kothe und Gucci es als Oel erhalten haben. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ebenfalls Benzoësäure.

0.2174 g Sbst.: 0.6013 g CO_2, 0.1335 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_2$. Ber. C 75.78, H 7.36.
Gef. » 75.45, » 6.88.

Auch dieses Phtalid liefert bei der Einwirkung von rauchende Salpetersäure eine Mononitroverbindung, welche in schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirt. Schmp. 103—104°.

0.2390 g Sbst.: 0.5391 g CO_2, 0.1149 g H_2O — 0.2560 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{12}H_{13}O_4N$. Ber. C 61.82, H 5.96, N 5.53.
Gef. » 61.53, » 5.38. » 6.00.

Vor nunmehr drei Jahren wurde von Grignard und Tissier[1]) die Einwirkung von Magnesiumjodalkylen auf Essigsäure- und Benzoësäure-Anhydrid beschrieben. Legt man den Verlauf der Reaction dieser Anhydride mit den Magnesiumverbindungen, wobei sich neben einem tertiären Alkohol die freie Säure bildet, der Reaction derselben mit Phtalsäureanhydrid zu Grunde, so bildet sich in analoger Weise zu-

[1]) Compt. rend. 132, 683.

erst die *o*-Oxyisopropylbenzoësäure, welche aber in freier Form nicht existenzfähig ist, sondern unter innerer Anhydridbildung das Phtalid liefert.

$$C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}O + 2MgCH_3J \longrightarrow C_6H_4{<}^{C(CH_3)_2\cdot OH}_{COOH} \longrightarrow C_6H_4{<}^{C(CH_3)_2}_{CO}{>}O \; .$$

Es existirt also in der Einwirkung von Magnesiumalkylverbindungen mit Phtalsäureanhydrid eine Methode, durch welche die seither so schwer erhältlichen Dialkylphtalide verhältnissmässig leicht zugänglich gemacht sind. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Verbindungen, sowie mit der Einwirkung anderer Magnesiumverbindungen auf Phtalsäureanhydrid zur Zeit beschäftigt.

Stuttgart, Februar 1904. Laboratorium für allgemeine Chemie der kgl. Technischen Hochschule.

---

113. A. Lipp und J. Richard: Ueber die Einwirkung des Formaldehyds auf α-Picolin.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Dimethylol-α-Picolin.

Wird nach Koenigs und Happe[1]) α-Picolin mit der äquivalenten Menge 40-procentigen Formaldehyds längere Zeit auf 130—135° erhitzt, so entsteht nicht nur das Monomethylol (Picolylalkin), sondern auch das Dimethylol-Derivat des Picolins. Allerdings wurde Letzteres nicht in reinem Zustand gewonnen, und die dabei gebildete Menge soll nur $^1/_{10}$ vom Ersteren betragen. Sie trennten beide Basen durch die verschiedene Löslichkeit der Pikrate in Wasser und versuchten aus dem Dimethylol-α-picolin ein Chlorplatinat darzustellen, welches sie aber nicht im ganz reinen Zustand erhielten. Andere krystallisirte Salze, wie das Pikrat und Chlorplatinat, konnten sie nicht gewinnen.

Der Eine von uns[2]) hatte gelegentlich der Darstellung grösserer Mengen von Monomethylol-α-picolin schon früher — vor der Publication von Koenigs und Happe — gefunden, dass hierbei weit mehr als $^1/_{10}$ der Menge des Monomethylolderivats andere basische Producte entstehen, und aus diesen ein krystallisirtes Platinsalz dargestellt, welches im Platingehalt auf das Chlorplatinat des Dimethylolderivats stimmt, ferner auch ein krystallisirtes Quecksilberdoppelsalz dieser Base erhalten,

---

[1]) Diese Berichte **35**, 1343 [1902]; **36**, 2904 [1903].

[2]) Lipp, Ann. d. Chem. **294**, 158 [1896].

ohne indessen darüber etwas zu veröffentlichen oder die Untersuchung vor der Hand weiter zu verfolgen. Im Einverständniss mit Koenigs[1]) haben wir nun diese bei der Darstellung des Monomethylolpicolins in bedeutender Menge angesammelten Nebenproducte sowie die Einwirkung des Formaldehyds auf α-Picolin genauer untersucht und erlauben uns im Folgenden über die gewonnenen Resultate kurz zu berichten.

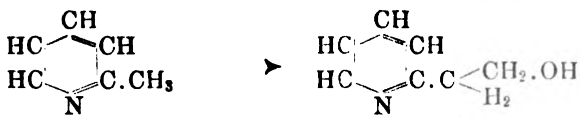
Wir erhitzten zunächst reines α-Picolin mit der äquivalenten Menge 40-procentiger Formaldehydlösung in einem Autoclaven 20 Stunden auf 130—140°. Das ziemlich dickflüssige, gelblich gefärbte Reactionsproduct wurde zur Neutralisation etwa vorhandener Ameisensäure mit einigen Tropfen Kalilauge versetzt, darauf das unveränderte Picolin und der grösste Theil des noch vorhandenen Formaldehyds im Wasserdampfstrom abgetrieben und aus dem Destillat das Picolin wiedergewonnen. Der in der Retorte verbliebene Rückstand wurde mit Pottasche übersättigt, das sich abscheidende Oel in Chloroform aufgenommen und die abgehobene Chloroformlösung mit ausgeglühter Pottasche getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wurde der Rückstand in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzt, um das noch hartnäckig anhaftende Chloroform möglichst zu vertreiben. Hierauf wurde das Basengemisch im Vacuum bei 12—14 mm Druck der Destillation unterworfen. Zwischen 125° und 155° (Quecksilbergefäss in der Flüssigkeit) geht das Monomethylolderivat über, während ein dickflüssiger Rückstand verbleibt, der der Hauptsache nach aus Dimethylolpicolin besteht und meistens beim Abkühlen nach kürzerer oder längerer Zeit erstarrt. Daraus kann man mittels des Quecksilberchloriddoppelsalzes das reine Dimethylolderivat darstellen. Die Lösung des salzsauren Dimethylolpicolins wird zur heissen, wässrigen Lösung der entsprechenden Menge Sublimat gefügt und das beim Erkalten sich ausscheidende Salz umkrystallisirt, bis es den Schmp. 160—163° zeigt. Nach der Ausfällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Vertreiben der frei gewordenen Salzsäure durch Abdampfen wird die Base mit Pottasche abgeschieden und mit Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung wird gut mit frisch ausgeglühter Pottasche getrocknet und dann durch Abdestilliren und schliesslich Verdunsten des Chloroforms die reine Base gewonnen.

Grössere Mengen des rohen Dimethylolpicolins wurden nach dem erwähnten Verfahren von dem Einen von uns schon früher dargestellt. Dabei beträgt die Menge des Dimethylolderivats etwa $^1/_8$ jener des Monomethylolpicolins.

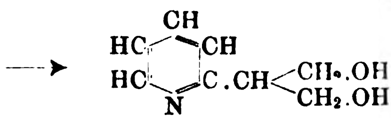
---

[1]) Vergl. diese Berichte 36, 2904 [1903].

Nimmt man bei der Herstellung des Basengemisches doppelt so viel Formaldehydlösung als oben angegeben, also auf je 1 Mol. Picolin 2 Mol. Formaldehyd, so erhält man ungefähr 70 pCt. des in Reaction getretenen Picolins, durchschnittlich $^2/_5$ der angewandten Menge, an Dimethylolpicolin. Dieses Verfahren erscheint daher am zweckmässigsten zur Herstellung der Base. Dabei entsteht sie jedenfalls aus dem zunächst gebildeten Monomethylolpicolin, wie dies folgender Versuch erkennen lässt. Monomethylolpicolin wurde mit der äquivalenten Menge 40-procentiger Formaldehydlösung 20 Stunden lang auf 135—140° erhitzt und das abgeschiedene Gemisch von Monomethylol- und Dimethylol Derivat, wie oben beschrieben, der Destillation im Vacuum unterworfen. Durch Herstellung des Quecksilbersalzes wurde dann constatirt, dass $^2/_3$ des Monomethylolderivats in Dimethylolpicolin übergegangen waren. Unter den angeführten Bedingungen tritt demnach zunächst 1 Mol. Formaldehyd in das Picolin ein, indem sich Monomethylolpicolin bildet, und dieses verbindet sich dann mit einem zweiten Mol. Formaldehyd zu Dimethylolpicolin, wie es nachstehendes Schema veranschaulicht:



Picolin Monomethylol-



Dimethylol-Picolin.

Wird das Dimethylol-α-picolin aus dem Quecksilbersalz abgeschieden, so erhält man es als mehr oder weniger braun gefärbte, strahlig-krystallinische Masse. Manchmal bleibt die Base zunächst auch flüssig und erstarrt erst bei stärkerem Abkühlen. Farblos wird sie erhalten, wenn man die braun gefärbte Verbindung in wenig absolutem Alkohol anflöst und bis zur schwachen Trübung mit wasserfreiem Aether versetzt. Beim Stehen scheiden sich dann, besonders bei niederer Temperatur, farblose, glänzende, flache Prismen oder büschelig verwachsene Nadeln der reinen Base aus, welche bei 78° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist sie sehr leicht, in Chloroform leicht löslich, fast unlöslich dagegen in Aether und Essigester. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Curcumapapier, bläut aber Lakmuspapier. Das reine Dimethylolpicolin zerfliesst beim Liegen an der Luft nicht, färbt sich aber bräunlich. Es ist wenig flüchtig, auch kaum mit Wasserdampf, und kann selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden; es

spaltet sich dabei Wasser ab und man erhält eine neue Verbindung, die weiter unten noch beschrieben wird.

Das Dimethylol α-picolin bildet leicht Salze, es erwies sich als tertiäre Base und verhält sich ausserdem wie ein zweiwerthiger Alkohol gemäss oben angeführter Constitution. In Salzsäure löst sich die Base unter Selbsterwärmung auf; es gelang aber nicht, das salzsaure Salz in krystallisirter Form zu erhalten, ebensowenig wie das bromwasserstoffsaure Salz, dagegen gelingt es leicht, krystallisirte complexe Salze mit Quecksilber-, Platin- und Gold-Chlorid, sowie ein Pikrat zu erhalten.

Mit Quecksilberchlorid verbindet sich das Chlorhydrat der Base zu dem Doppelsalz $C_8H_{11}NO_2.HCl.6HgCl_2$, welches weisse, warzige Krystallaggregate bildet. Es schmilzt bei 161—162°, ist ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich; ähnlich verhält es sich zu Alkohol.

Das Chlorplatinat, $(C_8H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$, schmilzt bei 138—139° und zersetzt sich bei 142°. Es bildet schön orangerothe, blättrige bis tafelförmige Krystalle von rhombischen Querschnitt, in Wasser ist es leicht, in Alkohol nicht löslich.

Das Chloraurat, $C_8H_{11}NO_2.HAuCl_4$, scheidet sich aus Wasser in schönen, gelben, quadratischen Blättchen aus, die bei 123—124° schmelzen. In kaltem Wasser ist es mässig, in heissem leicht löslich, ebenso in kaltem Alkohol; in Aether ist es unlöslich.

Das Pikrat, $C_8H_{11}NO_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$, stellt flache, gelbe Prismen oder glänzende gelbe Nädelchen dar, welche leicht in Wasser und Alkohol, mässig leicht in Essigester sich lösen und fast unlöslich in Aether sind. Es schmilzt bei 106.5—107.5° (Koenigs und Happe geben den Schmelzpunkt zu 108—110° an).

Mit Jodmethyl vereinigt sich die Base leicht zum Jodmethylat des Dimethylolpicolins. Dasselbe konnte nicht krystallisirt erhalten werden, ebensowenig wie das daraus gewonnene Chlormethylat. Beim Behandeln des Letzteren mit Silberoxyd und Wasser wurde eine stark alkalisch reagirende Lösung erhalten, die wohl die entsprechende Ammoniumbase enthält; aber weder diese, noch ein charakteristisches Zersetzungsproduct derselben konnten daraus isolirt werden. Das Chlormethylat giebt dagegen gut krystallisirende Salze.

Mit Quecksilberchlorid liefert es die Verbindung $C_9H_{14}NO_2Cl.6HgCl_2$, welche sich aus der heissen, wässrigen Lösung in weissen, glänzenden, rhomboëderähnlichen Kryställchen abscheidet, die bei 152—154° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie mässig, in heissem ziemlich leicht löslich.

Das Chlorplatinat, $(C_9H_{14}NO_2)_2PtCl_6.2H_2O$, bildet tafelige bis kurz prismatische, orangerothe Krystalle. Das wasserhaltige Salz

schmilzt unscharf zwischen 83° und 150°. Beim Erhitzen auf 80—90° und schliesslich auf 105° verliert es das Krystallwasser und schmilzt dann bei 142—145°. Die durchsichtigen Krystalle werden beim Aufbewahren über Schwefelsäure trüb. In Wasser ist es leicht löslich, unlöslich aber in absolutem Alkohol.

Das Chloraurat, $C_9H_{14}NO_2AuCl_4$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in gelben glänzenden Blättchen oder Täfelchen ab. Es schmilzt bei 97—98°; in kaltem Wasser ist es mässig, in heissem Wasser und in Alkohol ist es ziemlich leicht löslich.

Dibenzoylester des Dimethylolpicolins,

$$C_5H_4N.CH{<}{CH_2.O.CO.C_6H_5 \atop CH_2.O.CO.C_6H_5}.$$

Derselbe wird erhalten bei der Behandlung der Base mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Aus der ätherischen Lösung scheidet er sich in farblosen, tafelförmigen bis prismatischen Krystallen aus, die bei 90—91° schmelzen. In Wasser und Petrolenmäther ist er unlöslich; ziemlich leicht löst er sich in Alkohol und Aether, ebenso in Salzsäure. Beim Kochen mit Salzsäure von 1.10 spec. Gew. wird er in Benzoësäure und Dimethylolpicolin gespalten.

Mit Platinchlorid bildet der Ester das Salz $(C_8H_9N(O.CO.C_6H_5)_2)_2H_2PtCl_6$, welches aus verdünntem Alkohol in atlasglänzenden, blass röthlich gelben Blättchen sich abscheidet. Es schmilzt bei 112—114°. Durch Wasser wird es zersetzt, in absolutem Alkohol ist es unlöslich.

Monoacetylester des Dimethylolpicolins,

$$C_5H_4N.CH{<}{CH_2.OH \atop CH_2.O.CO.CH_3}.$$

Behandelt man das Dimethylolpicolin mit $1^1/_2$ Mol.-Gew. Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, so findet unter Selbsterwärmung lebhafte Reaction statt, indem sich der Monoacetylester bildet. Das Reactionsproduct wird mit concentrirter Pottaschelösung geschüttelt und schliesslich die wässrige Lösung mit Pottasche übersättigt. Das abgeschiedene Oel wird in Aether aufgenommen, der ätherische Auszug mit frisch geglühter Pottasche scharf getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Ester gewonnen. Derselbe bildete ein fast farb- und geruchloses Oel, das auch beim stärkeren Abkühlen nicht fest wurde. In Wasser ist er fast unlöslich, leicht löst er sich in Alkohol und Aether. In verdünnter Salz- und Schwefel-Säure löst er sich unter gelinder Selbsterwärmung.

Das Chlorplatinat des Esters, $(C_{10}H_{13}NO_3)_2H_2PtCl_6 H_2O$, scheidet sich aus wässrig-alkoholischer Lösung in gelben, kleinen Nadeln aus, die unscharf bei 155—157° schmelzen. Bei Anwendung eines entsprechenden Ueberschusses von Acetylchlorid und beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildet sich höchst wahrscheinlich auch der Diacetylester des Dimethylolpicolins, doch wurde von demselben nur ein Chlorplatinat erhalten.

Mit der Bildung des Dibenzoyl- und Monoacetyl-Esters ist der Beweis für die Alkoholnatur des Dimethylolpicolins erbracht; es erübrigt noch, die Stellung der beiden Hydroxylgruppen sicher ausfindig zu machen. Mit Sicherheit ist bis jetzt nur festgestellt, dass bei der Entstehung des Monomethylolderivats ein Wasserstoffatom des Methyls durch die Gruppe $CH_2.OH$ ersetzt wird[1]). Bei der Bildung des Dimethylol-picolins könnte nun eine zweite $CH_2.OH$-Gruppe nochmals in die Seitenkette oder aber in den Pyridinkern eintreten. Darüber musste die Oxydation entscheidenden Aufschluss geben. Im ersteren Fall musste Picolinsäure entstehen, während im letzteren eine zweibasische Säure hätte erhalten werden müssen.

Oxydirt man das Dimethylolpicolin in wässriger Lösung mit der entsprechenden Menge von Kaliumpermanganat, so entsteht in glatter Weise Picolinsäure, welche sowohl für sich, als auch durch ihr charakteristisches Kupfersalz identificirt wurde.

Es wurde ferner versucht, durch Oxydation mit Chromtrioxyd die Carbinolreste in Aldehydgruppen überzuführen, was indessen nicht gelang. Wird die Base in schwefelsaurer Lösung mit so viel Chromtrioxyd behandelt, als erforderlich erscheint, um eine Carbinolgruppe zu oxydiren, so bleibt ein Theil der Base unverändert, und es entstehen Picolin- und Ameisen-Säure; nimmt man doppelt so viel Chromtrioxyd, so entstehen dieselben Producte, nur bleibt fast keine Base unverändert.

Jedenfalls ist durch die Oxydation festgestellt, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf α-Picolin bei höherer Temperatur die beiden $CH_2.OH$-Gruppen in das Methyl eingetreten sind, also thatsächlich ein Dimethylol-α-picolin entstanden ist.

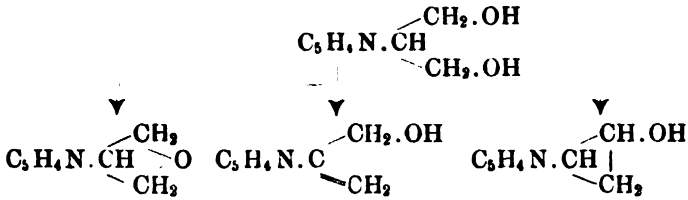
Methenmethylol-α-Picolin.

Wie schon erwähnt, tritt beim Destilliren des Dimethylolpicolins im Vacuum Wasserabspaltung ein, und man erhält eine neue Base, nämlich Methenmethylolpicolin. Die Abspaltung des Wassers konnte

---

[1]) Ladenburg, Ann. d. Chem. 301, 124.

nach drei verschiedenen Weisen stattfinden, sodass sich die im Nachstehenden mit I, II und III bezeichneten Verbindungen bildeten:



I. II. III.

Am nächsten lag die Annahme, dass hierbei eine Substanz mit äthylenoxydähnlicher Sauerstoffbindung entstehe, wie dies Formel I veranschaulicht. Allein dies ist nicht der Fall, sondern die neue Base zeigt alle Eigenschaften, wie sie die Formel II verlangt, welche zu obiger Bezeichnung Anlass gab. Die Bildung einer Verbindung mit dem Trimethylenring, wie in Formel III veranschaulicht ist, war schon von vornherein unwahrscheinlich, ausserdem sprechen die Eigenschaften der neuen Base dagegen.

Wird das Dimethylolpicolin bei 10—12 mm Druck der Destillation unterworfen, so geht, wenn das Quecksilbergefäss des Thermometers in die Flüssigkeit taucht, bei 170—177°, wenn es sich aber nur im Dampf befindet, bei 135—140° eine farblose Flüssigkeit über. Durch Auflösen in wasser- und alkohol-freiem Aether und Trocknen der ätherischen Lösung mit metallischem Natrium wurde das Destillat gereinigt. Nach dem Verdunsten des Aethers gaben die Analysen Zahlen, welche auf das Methenmethylolpicolin stimmen. Dasselbe bildet ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Oel, welches beim Abkühlen auf —20° nicht fest wird. In Alkohol und Wasser ist es leicht löslich. Im Gegensatz zum Dimethylolpicolin löst es sich auch in Aether leicht auf. Die wässrige Lösung wirkt nicht auf Curcumapapier, bläut aber kräftig Lakmuspapier. In Säuren löst es sich unter Selbsterwärmung und Bildung von Salzen auf.

Das Chlorhydrat, $C_8H_9NO.HCl$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in farblosen, durchsichtigen Täfelchen aus, die luftbeständig sind. Es schmilzt bei 131—132°, und ist in kaltem Alkohol mässig, in heissem leicht löslich; auch in Wasser löst es sich leicht. Wird es mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.10 zwei Stunden lang gekocht, so tritt keine Veränderung ein.

Das Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_9NO.HCl.6HgCl_2$, bildet warzig verwachsene Kryställchen, die bei 176—177° schmelzen und in kaltem Wasser ziemlich schwer, aber leicht in heissem löslich sind.

Das Chlorplatinat, $(C_8H_9NO)_2.H_2PtCl_6$, bildet lebhaft glänzende, schiefe Prismen, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser

sich lösen und unlöslich in Alkohol sind. Bei etwa 170° zersetzt es sich.

Das Chloraurat, $C_8H_9NO.HAuCl_4$, scheidet sich aus der wässrigen Lösung in ziemlich grossen, rhombischen Blättchen von lebhaftem Glanz aus. Es beginnt bei 125° zu schmelzen, ist aber erst bei 131° klar geschmolzen. In kaltem Wasser ist es mässig, in Alkohol leicht löslich.

Das Pikrat, $C_8H_9NO.C_6H_2(NO_2)_3OH$, wird beim Umkrystallisiren aus Essigester in durchsichtigen, gelben Prismen oder büschelig verwachsenen Nadeln erhalten, die bei 110—111° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist es bei gewöhnlicher Temperatur mässig, bei höherer leicht löslich; schwieriger löst es sich in Essigester und fast garnicht in Aether.

Da weder das salzsaure Salz, noch das Chlorplatinat und Chloraurat beim längeren Kochen mit Salzsäure verändert werden, so kann die neue Base keine äthylenoxydähnliche Sauerstoffbindung enthalten, weil diese hierbei voraussichtlich hätte gesprengt werden müssen. Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe geht aus der Bildung eines Essigsäure- und eines Benzoësäure-Esters der Base hervor.

Den Essigsäureester des Methenmethylolpicolins erhielten wir bei dem Versuche, aus dem Dimethylolderivat durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid Wasser abzuspalten, um zum wirklichen Anhydrid der Base zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde Dimethylolpicolin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid zwei Stunden am aufsteigenden Kühler gekocht, die Hauptmenge des unveränderten Anhydrids und der gebildeten Essigsäure im Vacuum abdestillirt und die letzten Reste derselben durch Schütteln der ätherischen Lösung des Destillationsrückstandes mit Sodalösung weggenommen. Die mit Pottasche getrocknete, ätherische Lösung hinterliess dann nach dem Verdunsten des Aethers ein neutrales, leicht bewegliches Oel, welches den Essigsäureester des Methenmethylolpicolins,

$$C_5H_4N.C{<}^{CH_2.O.COCH_3}_{CH_2},$$

darstellt. In Wasser ist er nur sehr wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Bei einem Druck von 13 mm siedet er zwischen 140° und 144° (Quecksilbergefäss in der Flüssigkeit). Er besitzt einen eigenthümlichen, an das Essigsäureanhydrid erinnernden Geruch. Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert er ein in rhombischen Blättchen krystallisirendes Salz, $\left(C_5H_4N.C{<}^{CH_2.O.COCH_3}_{CH_2}\right)_2 H_2PtCl_6$, das bei 159—161° schmilzt.

In verdünnter Salzsäure löst sich der Ester unter Selbsterwärmung. Wird diese Lösung abgedampft, so entweicht Essigsäure, und

man erhält die charakteristischen Krystalle des bei 131—132° schmelzenden, salzsauren Methenmethylolpicolins, woraus die freie Base leicht gewonnen werden kann. Auf diesem Wege lässt sich das Methenmethylolpicolin am besten aus dem Dimethylolpicolin darstellen.

Die schwefelsaure Lösung des Acetylesters entfärbt Kaliumpermanganat und Brom sofort, was als Beweis für das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung anzusehen ist. Eine schwefelsaure Lösung von Dimethylolpicolin entfärbt Kaliumpermanganat erst nach einigen Minuten.

Dibrom-acetyl-methenmethylolpicolin,

$$C_5H_4N.CBr\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.O.COCH_3}{\diagdown CH_2Br}.$$

Versetzt man den Acetylester in Chloroformlösung mit der entsprechenden Menge von Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, so wird dasselbe unter Selbsterwärmung gebunden, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt, und es entsteht das Bromadditionsproduct des Esters. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Volumentheile Alkohol und Aether erhält man es in Form glänzender, durchsichtiger Prismen, die bei 89—90° schmelzen.

Benzoylester, $C_5H_4N.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CH_2.O.COC_6H_5}{\diagdown CH_2}$. Derselbe wird erhalten bei der Behandlung des Methenmethylolpicolins mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann. Aus einem Gemisch von Alkohol und Aether scheidet er sich in fächerig und büschelig verwachsenen, flachen Prismen oder radial verwachsenen Nädelchen ab. Er schmilzt bei 60—61°, löst sich leicht in Aether und Essigester, weniger leicht in absolutem Alkohol und ist unlöslich in Wasser. Von Salzsäure wird er leicht zersetzt, besonders von kochender. Er wird dabei glatt in Benzoësäure und Methenmethylolpicolin gespalten.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten des Methenmethylolpicolins folgt, dass die Wasserabspaltung aus dem Dimethylolpicolin sowohl bei der Destillation im Vacuum als auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid gemäss der Constitutionsformel, welche wir dem Methenmethylolpicolin zuerkannten, stattfindet. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich aber nicht die freie Base, sondern ihr Acetylester.

Demnach zeigt das Dimethylolpicolin beim Destilliren im Vacuum ein ähnliches Verhalten wie das Monomethylolpicolin beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck, welches dabei in Wasser und Vinylpyridin zerfällt[1]).

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte 22, 2583 [1889].

Ausführlichere Mittheilungen werden seinerzeit an anderem Orte folgen[1]). Schliesslich sei noch erwähnt, dass Hr. E. Zirngibl gemeinsam mit dem Einen von uns neuerdings aus dem Reactionsproduct von Formaldehyd auf α-Picolin auch das krystallisirte Trimethylolpicolin isolirte, und dass sich bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dimethylolpicolin bei höherer Temperatur interessante Resultate ergaben, worüber wir nach Abschluss der Versuche berichten werden.

München, den 14. Februar 1904.

Gasanalytisches Labor. der techn. Hochschule.

---

114. J. W. Brühl: Metallorganische Synthesen der Acylcampher.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Inhalt: I. Synthesen mittels Natrium. II. Magnesiumorganische Synthesen der Acylcampher. III. Zinkorganische Synthesen von Acylcamphern. IV. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf *o,o*-Dibrom- und *o,o*-Dijod-Campher. V. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf Bromformylcampher.

I. Synthesen mittels Natrium.

Lässt man nach der Claisen'schen Methode, welche zu dem Formylcampher (Oxymethylencampher) geführt hat[2]), an Stelle von Alkylformiaten Alkylacetate in irgend einem neutralen Medium auf Campher und Natrium einwirken, so erhält man nur in Spuren eine alkalilösliche, flüssige Verbindung (Acetylcampher), welche die für alle Acylcampher charakteristischen Farbreactionen mit Eisenchlorid liefert.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn Natriumcampher mit Essigsäureanhydrid oder mit Acetyl-Chlorid, resp. -Bromid zusammengebracht wird — also nach dem Verfahren, durch welches Forster[3]) zu dem Benzoylcampher gelangte. Aber wieder ist die Ausbeute eine so minimale, dass an eine praktische Darstellung des Acetylcamphers nicht gedacht werden kann.

Weshalb auf keinem dieser Wege, von denen der eine so leicht zu dem Oxymethylencampher und der andere, wenn auch in spärlicherer Ausbeute, zu dem Benzoylcampher geführt hatte, der Acetyl-

[1]) Vergl. auch: J. Richard, Dissertation, Techn. Hochschule München, 1904.

[2]) L. Claisen, Ann. d. Chem. 281, 314 [1894].

[3]) M. O. Forster, Proceed. chem. Soc. 17, 167, 257 [1901]; Journ.

campher praktisch erreichbar ist, wurde mir erst klar, als ich durch meine neueren Untersuchungen über die Camphocarbonsäure[1]) die Eigenart des Camphercomplexes noch näher kennen lernte. Es hatte sich dabei gezeigt, dass die Natriumverbindungen, welche die Ester dieser Säure bilden, sich bei ihren Umsetzungen merkwürdig wählerisch verhalten.

Der Natriumcampher ist nun offenbar in analoger Weise wie die Natriumverbindungen der Camphocarbonsäureester befähigt, eine directe Auswahl unter den ihm dargebotenen Radicalen zu treffen und dieselben nach ihrer jeweiligen Beschaffenheit zu placiren. Alkyle und ebenso auch Formyl und Benzoyl (resp. ihre Enolformen) nimmt er in der Weise auf, dass er sie an den Kohlenstoff bindet, den Acetylcomplex dagegen assimilirt er zwar ebenfalls, aber indem er ihn fast ausschliesslich mit dem Sauerstoff verkettet und nur in äusserst geringem Antheil auch an den Kohlenstoff bindet.

Fügt man zu unter Aether befindlichem Natriumstaub (1 At.) Campher (1 Mol) in Stücken hinzu und mässigt die heftige Reaction durch allmählichen Zusatz von mehr Aether, so erhält man eine klare und auch beim Erkalten klar bleibende Lösung[2]). Acetylchlorid (1 Mol)

---

chem. Soc. 79, 987 [1901], 81, 160 [1902]; Proceed. chem. Soc. 18, 237 [1902]; Journ. chem. Soc. 83, 98 [1903].

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]; 36, 668, 1305, 1722, 4272 [1903].

[2]) In einer Abhandlung von Malmgren (diese Berichte 36, 2608 [1903]), deren zahlreiche Irrungen mich hier leider zu vielen Berichtigungen nöthigen werden, wird (S. 2613) behauptet, dass Natriumcampher, wie die Magnesiumalkyle, in Aether unlöslich sei.

Ebenso irrig ist die Behauptung (S. 2612), dass der »Hauptbeweis« für die Enolform des Natriumcamphers die Entstehung des Campherpinakons sei. »Bewiesen« ist die Enolform für den Natriumcampher bisher überhaupt nicht, am allerwenigsten aber durch Bildung des Pinakons. Denn dieses entsteht (zu ca. 5—6 pCt.) selbstverständlich als secundäres Reductionsproduct des Camphers selbst, wie andere Pinakone auch, zu deren Bildung bekanntlich durchaus kein Natrium nöthig ist, welche vielmehr auch in saurer Lösung erhalten werden.

Zu bedenklichem Kopfschütteln giebt auch die Annahme Malmgren's (S. 2612) Anlass, dass ein enolartiger Magnesiumcampher, $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ C.O.\end{matrix}\right)_2 Mg$, bei der Einwirkung von Wasser Campherpinakon, $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ C(OH).\end{matrix}\right)_2$, geben sollte. Denn ein derartiger Magnesiumcampher würde selbstverständlich, wenn er überhaupt existirte, nichts anderes als der Natriumcampher liefern, also gewöhnlichen Campher, ganz gleichgültig, ob diesen Metallverbindungen die Enol- oder die Keton-Form zukommt.

wirkt auf dieselbe stürmisch ein, unter momentaner Abscheidung von Kochsalz. Bläst man nach Verdunstung des Aethers mit Wasserdampf ab, so geht ein farbloses, theils festes, theils öliges Destillat über, welches neben grossen Mengen von Borneolacetat hauptsächlich Camphenolacetat oder *O*-Acetylcampher (I) und sehr wenig Acetylcamphenolacetat (II) und *C*-Acetylcampher (III) enthält.

$$\text{I.}\quad C_8H_{14}<\begin{matrix}CH\\ \vdots\\ C.O.C_2H_3O\end{matrix}, \qquad \text{II.}\quad C_8H_{14}<\begin{matrix}C.C_2H_3O\\ \vdots\\ C.O.C_2H_3O\end{matrix}, \qquad \text{III.}\quad C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.C_2H_3O\\ \vdots\\ CO\end{matrix}.$$

Der *C*-Acetylcampher (III) lässt sich durch Alkalien entziehen und leicht identificiren. Das Camphenolacetat (I) ist von dem ungefähr äquimolar gebildeten Borneolacetat weder durch Destillation, noch auf andere Weise zu trennen. Seine Anwesenheit ergiebt sich aber daraus, dass bei der alkalischen Verseifung neben Borneol auch grosse Mengen von Campher regenerirt werden. Hierbei bildet sich wieder, allerdings nur in äusserst geringer Menge, der alkalilösliche Acetylcampher, offenbar als Verseifungsproduct des Acetylcamphenolacetats (II).

Es ist hiernach verständlich, dass die Natriummethode zur praktischen Darstellung des Acetylcamphers und seiner höheren Homologen unbrauchbar ist.

II. Magnesiumorganische Synthesen der Acylcampher.

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über die Camphocarbonsäure habe ich mitgetheilt[1]), dass sowohl *o*-Jod-, als auch *o*-Brom-Camphocarbonsäureester mit Magnesium reagiren und durch Umsetzung der Producte mit Acylhaloïden Benzoyl- und Acetyl-Campher, obwohl auch nur in spärlicher Ausbeute, erhalten wird. Schon vorher hatte ich aber gefunden, dass auch der *o*-Bromcampher, die Muttersubstanz des Bromcamphocarbonsäureesters, ein für die Grignard'schen Synthesen sehr brauchbares Ausgangsmaterial bildet. Auf diesem Wege liess sich der Acetylcampher in weit besserer Ausbeute gewinnen, und ich habe den sowohl nach den oben erwähnten Methoden, als auch aus Bromcampher erhaltenen Acetylcampher schon längst in Händen gehabt, als Malmgren's Mittheilungen hierüber[2]) erschienen. Obwohl ich nach diesen Publicationen manche Einzelheiten des Darstellungsverfahrens werde übergehen können, bin ich doch dadurch genöthigt, andere Punkte um so mehr in's Licht zu rücken.

[1]) Diese Berichte 36, 4275 ff. [1903].

[2]) loc. cit. und Chem.-Zeitg. v. 11. März 1903, No. 20.

Nach den vor mir liegenden Tagebüchern meines damaligen Assistenten Hrn. G. v. Oordt hatten wir bereits im November 1901 Folgendes festgestellt:

1. Dass Bromcampher, Schmp. 76°, in ätherischer Lösung lebhaft auf Magnesium einwirkt. Nach Verzehrung des Metalls besteht das Reactionsproduct aus einer wasserhellen Lösung, in welcher ein grauweisser, pulvriger Niederschlag suspendirt ist. Die Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers eine magnesiumorganische Verbindung als gelbliche, zähe Masse, welche durch angesäuertes Wasser zerlegt und von Aether aufgenommen wird. Nach Verjagung desselben hinterbleibt ein gelblicher Syrup, welcher wesentlich Campher und daneben nicht näher untersuchte Beiproducte enthält. Das obige, in Aether ungelöst gebliebene Pulver besteht ebenfalls aus einer magnesiumorganischen Verbindung, welche bei der gleichen Behandlung nichts anderes als die ätherlösliche Magnesiumverbindung liefert [1]).

2. Wurde gefunden, dass Bromcampher auch in siedender Xylollösung sehr lebhaft auf Magnesium einwirkt. Wasserstoff entwickelt sich während dieser Reaction ebenso wenig wie in ätherischer Lösung, obwohl hier ein Theil des Bromcamphers unter Abspaltung von Bromwasserstoff (in Gegenwart von Magnesium) zerfällt. Der disponible Wasserstoff wird nämlich zur Reduction eines anderen Theiles des

[1]) Von den beiden im Schoosse von Aether gebildeten Producten der Einwirkung von Bromcampher auf Magnesium darf das ätherlösliche nach seinem gesammten Verhalten als die normale Aetherverbindung des Camphermagnesiumbromids, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.MgBr}{\dot{C}O}$, $(C_2H_5)_2O$, angesprochen werden. Dagegen ist Malmgren's Annahme, das in Aether unlösliche Product bestehe aus einem Gemenge von Camphermagnesium und Magnesiumbromid, $\left(C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.}{\dot{C}O}\right)_2Mg + MgBr_2$, durchaus unerwiesen. Das angeführte Argument, dass nämlich zwar über die Aetherlöslichkeit des Camphermagnesiums nichts Bestimmtes ausgesagt werden könne, dagegen das Magnesiumbromid sicher in Aether unlöslich sei, ist falsch. Nach den Untersuchungen von B. Menschutkin (Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 610 [1903]; Physik.-chem. Centralbl. 1, 11 [1903]) liefern vielmehr unter Aether gebildetes Magnesium-Bromid und auch -Jodid ätherlösliche Aether-Verbindungen: $MgBr_2$, $2\,C_4H_{10}O$ resp. MgJ_2, $2\,C_4H_{10}O$. — Vielleicht besteht das in Aether unlösliche Camphermagnesium-Bromid aus der Verbindung $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{\ddot{C}.O.MgBr}$, welche, wie leicht verständlich, ebenso wohl am Sauerstoff, als auch am Kohlenstoff substituirte Campherderivate liefern könnte, wie es z. B. die Natriumcamphocarbonsäureester, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CO_2R}{\ddot{C}.O.Na}$, thun.

Bromcamphers benutzt. Die mit angesäuertem Wasser behandelte Xylollösung hinterlässt nach dem Verjagen des Xylols, Camphers und Borneols (?) einen gelben Rückstand, welcher, aus Petrol umkrystallisirt, eigelbe, prismatische Nadeln, Schmp. 187.5° uncorr., lieferte, identisch mit Oddo's [1]) aus Bromcampher und Natrium in Xylollösung erhaltenem sogen. Dicamphochinon oder Dicamphendion, $(C_{10}H_{14}O)_2$, für welches er den Schmp. 192—193° angiebt. Auch bei dieser Natriumsynthese war eine gleichzeitige partielle Reduction des Bromcamphers von Oddo und früher schon von mir [2]) constatirt worden. Wie aber hierbei nach Oddo's und meinen übereinstimmenden Befunden Natriumcampher und Natriumborneolat entsteht, so wird, entgegen der ausdrücklichen Angabe Malmgen's, bei der Einwirkung von Magnesium auf Bromcampher in Xylollösung (vermuthlich neben Magnesiumborneolat) auch, wie sich aus dem Folgenden ergiebt, eine Magnesiumverbindung des Camphers (resp. Bromcamphers) gebildet [3]).

3. Wurde festgestellt, dass die Reactionsproducte von Magnesium und Bromcampher, und zwar sowohl die in ätherischer, als auch die in Xylollösung dargestellten, sich mit Säure-Chloriden und Bromiden umsetzen lassen. Mit Acetylhaloïden wurde ein alkalilösliches Oel erhalten, welches die charakteristischen Eisenchloridreactionen der Acylcampher und den ausgesprochenen Pfefferminzgeruch des Acetylcamphers zeigte. Auch die Bildung einer kleinen Menge eines neutralen, zu Acetylcampher verseifbaren Körpers, wahrscheinlich Acetylcamphenolacetat, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.C_2H_3O\\ \ddot{C}.O.C_2H_3O\end{matrix}$, wurde beobachtet.

In unmittelbarem Anschluss an die obigen Versuche untersuchte dann Malmgren auf meine Veranlassung die Einwirkung von Magnesium auf ätherische Bromcampherlösung in Gegenwart von Kohlendioxyd und erhielt hierbei die erwartete Camphocarbonsäure. Darüber habe ich bereits, nachdem kurz zuvor eine den gleichen

---

[1]) G. Oddo, Gazz. chim. 23, I, 70; 23, II, 314 [1893]; 27, I, 149 197, 203 [1897].

[2]) J. W. Brühl, diese Berichte 24, 3381 [1891].

[3]) Die Behauptung Malmgren's, dass die magnesiumorganischen Verbindungen des Bromcamphers sich nur in ätherischen Lösungsmitteln bilden und im Sinne Grignard's umsetzen können, ist also falsch. Ebenso unbegründet ist die Angabe, dass bei der Reaction in Xylol auf 1 Mol. Bromcampher nur $^1/_2$ Atom Magnesium aufgenommen wird; nach meinen Erfahrungen wird fast genau die doppelte Menge, also nahezu 1 Atom Metall, aufgelöst. Ich kann auch die Angabe Malmgren's, dass bei dieser Reaction nur Campher und 51 pCt. (!) Dicamphochinon entstehen, nicht bestätigen und habe niemals auch nur entfernt diese Ausbeute erhalten.

Gegenstand betreffende Notiz von Zelinsky[1]) erschienen war, in einer meiner Mittheilungen über Camphocarbonsäure berichtet[2]). Nach dem Verlassen meines Laboratoriums hat Malmgren die Grignard-schen Reactionen am Bromcampher in Helsingfors weiter verfolgt, die Behauptung, die Anwendbarkeit dieses Körpers für die genannten Reactionen entdeckt zu haben, möchte ich aber nach dem obigen Thatbestand als einen auffallenden Gedächtnissfehler feststellen.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Acylirung des Camphercomplexes habe ich nachgewiesen[3]), dass die magnesium-organischen Verbindungen der Jod- resp. Brom-Camphocarbonsäureester durch Einwirkung von Acylhaloïden *C*-Acylderivate liefern, während bei Anwendung von Acylestern anstatt der Acylhaloïde keine Spur der *C*-Acylderivate gebildet wird. Ganz anders verhält sich nun merkwürdiger Weise gegenüber diesen Reagentien der Bromcampher resp. sein Magnesiumproduct. In diesem Falle liefern die Acylester das gewünschte Acylderivat, und sogar in sehr viel besserer Ausbeute als die Acylhaloïde.

Benutzt man zur Darstellung der Acylcampher die Acylhaloïde, so ist es nöthig, zuvor die magnesiumorganische Verbindung des Bromcamphers zu bereiten, auf welche man dann das Acylhaloïd einwirken lässt. Verwendet man dagegen zu demselben Zwecke die Ester der Fettsäuren, so ist die vorhergehende Bereitung der Magnesiumverbindung nicht nur überflüssig, sondern sogar weniger vortheilhaft. Die Ausbeute gestaltet sich vielmehr am günstigsten, wenn man die Reagentien gleichzeitig auf einander einwirken lässt. Die Anwendung von Aether als Reactionsmedium ist zwar bequem und billig, aber durchaus nicht unbedingt erforderlich, und man erhält z. B. den Acetylcampher auch ohne Zusatz irgend eines anderweitigen Lösungsmittels in guter Ausbeute, wenn man 1 Mol Bromcampher und 1 Atom Magnesium anstatt mit 1 Mol Essigester mit einem Ueberschuss desselben vermischt. Die Einwirkung erfolgt nach dem Einleiten durch Jod oder durch Anwärmen sehr lebhaft und bei grösseren Mengen sogar stürmisch, indem das Magnesium rasch und vollkommen verzehrt und eine klare Lösung gebildet wird.

Die Verarbeitung der Reactionsproducte auf Acylcampher geschah in allen Fällen in der gleichen Weise. Es wurde in angesäuertes Wasser gegossen und die aufschwimmende Schicht, welche alle organischen Producte enthält, eventuell auf Zusatz von Aether, mit Natron-

[1]) Diese Berichte 36, 208 [1903]. [2]) loc. cit. 668.
[3]) a. a. O. 4276 ff.

lauge ausgeschüttelt. Die Lauge entzieht die sauer reagirenden Acylcampher, während in der ätherischen Schicht die nach der Grignard-schen Reaction gebildeten tertiären Carbinole und der stets in reichlicher Menge gebildete Campher gelöst bleiben. Es zeigte sich, dass die mit Natronlauge extrahirte Aetherlösung, welche mit Eisenchlorid eine Färbung nicht mehr gab, noch ein Nebenproduct in kleiner Menge enthielt, welches durch kurzes Erwärmen mit alkoholischen Alkalien wieder den betreffenden Acylcampher lieferte. Aller Wahrscheinlichkeit nach besteht dieses Nebenproduct aus der schon erwähnten diacylirten Verbindung, also z. B. Acetylcamphenolacetat, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.C_2H_3O \\ \ddot{} \\ C.O.C_2H_3O\end{matrix}$, welches beim Verseifen den Acetylcampher liefert. Die Menge dieses Nebenproducts ist grösser bei Anwendung von Acylhaloïden als von Acylestern, aber auf alle Fälle so gering, dass sich eine Verarbeitung auf Acylcampher, wenigstens bei den ohnehin in guter Ausbeute erhältlichen niederen Homologen, nicht lohnt.

Die Acylcampher wurden aus den alkalischen Lösungen durch Ansäuern, Ausäthern und Vacuumdestillation gewonnen.

Die Bildung der tertiären Dicamphorylcarbinole $\left(C_8H_{14}<\begin{matrix}CH. \\ \vdots \\ CO\end{matrix}\right)_2CR.OH$, über die Malmgren das Nähere mitgetheilt hat, und mit welcher ich mich hier ihres geringen Interesses wegen nicht beschäftige, bedarf nach den bekannten Untersuchungen Grignard's keiner besonderen Erläuterung.

Was aber die Acylcampher anlangt, so verdanken dieselben ihre Entstehung offenbar der Bildung der Zwischenstufen:

$$R_{\prime}CO.Cl + RMgX = R_{\prime}C\begin{matrix}\diagup OMgX \\ \cdots Cl \\ \diagdown R\end{matrix} \quad \text{resp.}$$

$$R_{\prime}CO.OR_{\prime\prime} + RMgX = R_{\prime}C\begin{matrix}\diagup OMgX \\ \cdots OR_{\prime\prime} \\ \diagdown R\end{matrix},$$

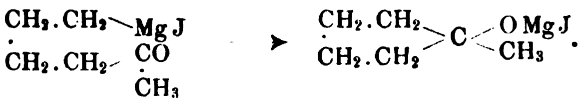
welche von Grignard zwar vorausgesehen, deren Realisirung mittels der einfachen Alkyl- und Alphyl-Magnesiumhaloïde ihm aber nicht oder nur in sehr geringem Maasse gelungen ist. Mittels des complexen Campherradicals gelingt es aber leicht, diese ketonbildenden Zwischenstufen, welche durch Einwirkung von Wasser die Acylcampher liefern, festzuhalten, namentlich bei Anwendung von Acylestern anstatt der Acylhaloïde, ehe die Endstufe $R_{\prime}C\begin{matrix}\diagup OMgX \\ R \\ \diagdown R\end{matrix}$, der Generator des tertiären Carbinols, das gesammte Organomagnesiumhaloïd in Anspruch genommen hat. Vermuthlich werden auch andere complexe Organo-

magnesiumverbindungen zu diesen Ketonsynthesen geeignet sein. In neuester Zeit ist es ja durch Aenderung der Versuchsbedingungen gelungen, auf diese und ähnliche Weise auch Aldehyde zu gewinnen[1]). Die Bildung der Acylcampher stellt aber wegen der eigenartigen Constitution dieser Körper (s. d. folgende Abhandlung) noch eine besondere Art dieser Synthesen dar.

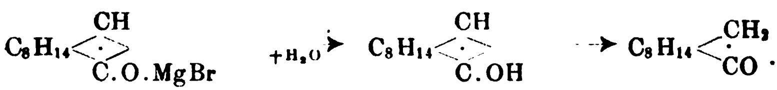
Das nie fehlende Auftreten von Campher in grossen Mengen bei den Grignard'schen Reactionen mit Bromcampher ist wohl am einfachsten zu erklären durch eine partielle Enolisation des primär gebildeten Camphermagnesiumbromids, welche auch aufgefasst werden kann als innere Grignard'sche Condensation dieses Körpers:



vergleichbar der interessanten magnesiumorganischen Synthese des Methylcyclopentanols von Zelinsky und Moser[2]):



Während aber diese Magnesiumverbindung durch Einwirkung von Wasser das zugehörige Carbinol liefert, ist das entsprechende innere Carbinol des Camphers, das Camphenol, nicht beständig, sondern tautomerisirt sich spontan zu Campher:



Was die Ausbeuten an Acylcamphern anbelangt, so nehmen dieselben mit der Grösse der einzuführenden Acyle stetig ab. An Acetylcampher erhielt ich bei Anwendung von Acetyl-Chlorid oder -Bromid als Acylirungsmittel im besten Falle 8 pCt., bei Anwendung von Methyl- oder Aethyl-Acetat 20—21 pCt. der Theorie. Die hohen Ausbeuten, welche Malmgren erzielt haben will (37 pCt.), habe ich nie erreichen können. Von dem höchstmolaren dieser von mir dargestellten Körper, dem *i*-Valerylcampher, dargestellt mittels *i*-Valeriansäureester, gelang es nur eine sehr kleine Menge zu isoliren (s. d. folgende Abhandlung).

---

[1]) L. Gattermann und F. Maffezolli, diese Berichte 36, 4152 [1903]; A. E. Tschitschibabin, loc. cit. 37, 186 [1904]; F. Bodroux, Acad. d. sciences, 11. Jan. 1904, Chem.-Ztg. 1904, 107.

[2]) N. Zelinsky und A. Moser, diese Berichte 35, 2684 [1902].

Zu diesen Synthesen habe ich ausser dem Bromcampher vom Schmp. 76° auch den von Haller[1]) entdeckten Jodcampher (Schmp. 43—44°) benutzt, für welchen Körper ich demnächst eine Reihe neuer Darstellungsmethoden mittheilen werde. Den Acetylcampher erhielt ich nach dem beschriebenen Verfahren in ungefähr derselben Ausbeute wie aus Bromcampher.

III. Zinkorganische Synthesen von Acylcamphern.

Die spärliche Verbindungsfähigkeit des Zinks mit organischen Radicalen bildete bisher eines der hauptsächlichsten Hindernisse einer allgemeinen Anwendbarkeit der so werthvollen zinkorganischen Synthesen. Unter den Vortheilen, welche die Einführung des Magnesiums durch Grignard gebracht hat, ist einer der wesentlichsten die fast unbeschränkte Verbindungsfähigkeit dieses Metalls mit allen möglichen, auch den complicirtesten Radicalen, sodass die magnesiumorganischen Verbindungen synthetische Hülfsmittel von unerreichter Vielseitigkeit darbieten.

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung[1]) habe ich nun gezeigt, dass Bromcamphocarbonsäureester nicht nur auf Magnesium, sondern auch auf Zink einwirkt, und zwar in beiden Fällen nicht nur innerhalb von Aether, sondern auch von Benzolkohlenwasserstoffen. Die gebildete Zinkverbindung lässt sich auch mit Acylhaloïden und Acylestern leicht umsetzen, allein in keinem Falle konnte eine Kohlenstoffsynthese bewerkstelligt werden. Denn überraschender Weise bleibt das Zink bei der Einwirkung auf den Bromcamphocarbonsäureester, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}CBr.CO_2R\\ \vdots \\ CO\end{smallmatrix}$, auch nicht ein mal in Spuren an der Stelle des glatt verdrängten Halogens, sondern es begiebt sich unter sofortiger innerer Condensation (Enolisirung) des Camphercomplexes ausschliesslich an den Sauerstoff und bildet die Verbindung $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\,_\,CO_2R\\ \vdots \\ C\,-\,O.ZnBr\end{smallmatrix}$. Aus dieser entstehen aber durch Umsetzung mit Acylhaloïden oder Acylestern lediglich die leicht verseifbaren *O*-Acylderivate, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C\,_\,CO_2R\\ \vdots \\ C\,-\,O.Ac\end{smallmatrix}$.

Es wurde auch versucht, den Bromcampher in ätherischer Lösung mit Zink in Gegenwart von Kohlendioxyd umzusetzen, unter welchen Umständen das Magnesium leicht unter Bildung von Campho-

---

[1]) A. Haller, Compt. rend. 87, 695, 843 [1878]; Thèses, Paris, 1879, 7.

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 36, 4283 [1903].

carbonsäure reagirt, allein diese Säure konnte mittels Zink nicht erhalten werden[1]).

Obwohl alle diese Ergebnisse nicht gerade zu weiteren Versuchen ermuthigten, habe ich doch geglaubt, die Sache noch eingehender verfolgen zu sollen, und die Fortsetzung der Untersuchung der Zinkreaction an dem Brom- und Jod-Campher führte denn auch zu einer unerwartet günstigen Synthese des Acetylcamphers.

Erwärmt man eine concentrirte ätherische Lösung von 1 Mol Bromcampher und 1 Mol Essigester mit 1 Atom fein gekörntem oder geraspeltem Zink, so findet keine plötzliche Reaction statt, wie bei Anwendung von Magnesium, auch nicht auf Zusatz von Jod. Allmählich trübt sich aber die Lösung und verwandelt sich, indem das Zink mehr und mehr verzehrt wird, in einen dicken, gelben Brei. Nachdem das Metall fast vollständig verschwunden war, was sehr viel länger dauert als im Falle von Magnesium, wurde mit Aether verdünnt, mit Eiswasser durchgeschüttelt und von ausgeschiedenem Zinkhydroxyd und etwas unangegriffen gebliebenem Zink durch Watte abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und die ätherische von der wässrigen Schicht getrennt. Die Aetherlösung lieferte mit alkoholischem Eisenchlorid die charakteristischen Farbreactionen der Acylcampher in sehr starkem Grade. Sie wurde mit Natronlauge bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaction ausgeschüttelt und der Aether verdampft. Der zurückbleibende feste Rückstand riecht stark nach Campher und dürfte auch wohl das hier zu erwartende Dicamphorylmethylcarbinol, $(C_{10}H_{15}O)_2C(CH_3).OH$, enthalten, wurde aber vorläufig nicht weiter untersucht. Die alkalische Lauge lieferte nach dem Ansäuern und Abblasen mit Wasserdampf ein farbloses Oel, welches sich durch alle seine Eigenschaften als reiner Acetylcampher erwies. Ausbeute 16—17 pCt. der Theorie.

Bei der Umsetzung mit Zink ist ebenso wie im Falle von Magnesium die Anwesenheit von Aether nicht nothwendig. Kocht man eine Lösung von 1 Mol Bromcampher in Xylol mit 1 Mol Essigester und 1 Atom Zink, so wird dieses, wenn auch wieder nur sehr langsam, doch aufgenommen, indem alles in Lösung bleibt. Durch Behandlung des Reactionsproductes in der oben angegebenen Weise erhält man Acetylcampher in einer Ausbeute von 9—10 pCt., also immerhin in erheblich geringerer Menge, als bei Anwendung von Aether als Reactionsmedium.

[1]) loc. cit. 4289. Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, wirkt das Zink in Gegenwart von Kohlendioxyd doch wohl auf Bromcampher ein, aber die Geschwindigkeit der Reaction ist unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen zur Darstellung der leicht zersetzlichen Camphocarbonsäure nicht hinreichend.

Von grösserem Einfluss als die Natur des Lösungsmittels ist aber der Grad der Feinvertheilung des angewandten Metalls. Wendet man anstatt Körnern oder Spähnen trocknen Zinkstaub an, so wird, wie bei Verwendung von Natriumstaub bei Natriumreactionen, die Ausbeute sehr verbessert. Es ist vortheilhaft, den Zinkstaub in reichlichem Ueberschusse zu nehmen, und zwar habe ich auf 1 Mol Bromcampher, gelöst in ca. 100 ccm Aether und 1 Mol Essigester, 130 g Zinkstaub angewandt. Die Mischung wird am Rückflusskühler unter Feuchtigkeitsabschluss im Luftbade zum Sieden erwärmt und der Kolben durch einen angekuppelten Schüttelapparat beständig in Bewegung erhalten, wodurch das Zusammenbacken des Zinkstaubs vollständig vermieden wird. Der Kolbeninhalt färbt sich nach einigen Stunden grünlich und wird breiig, sodass allmählich noch mehr Aether hinzugefügt werden muss. Nach 48-stündigem Digeriren wurde mit Wasser durchgeschüttelt, abgenutscht, der Schlamm nochmals mit Aether und Wasser durchgeschüttelt, nach dem Ansäuern der Filtrate die Aetherschicht abgehoben und, wie vorher erwähnt, auf Acetylcampher verarbeitet. Die Ausbeute stieg bis auf 35 pCt. und war somit noch höher, als jemals mit Magnesium erreicht wurde. Verkupfern oder Amalgamiren des Zinkstaubs ist nicht vortheilhaft.

Ebenso wie Bromcampher liefert auch Jodcampher mit Zink in Gegenwart von Essigester den Acetylcampher, und zwar sowohl in ätherischer wie in Xylol-Lösung. Beim Erhitzen in letzterer Lösung färbt sich die Flüssigkeit intensiv violet, welche Färbung allmählich wieder verschwindet und sich in eine hell bräunliche umwandelt. Bei Anwendung von reinem, gekörntem Zink wird die theoretische Menge langsam, aber fast vollständig aufgenommen, indem alles in Lösung bleibt. Der Acetylcampher wird in diesem Falle in Xylollösung in einer Ausbeute von 14—15 pCt. erhalten.

Nach dem Vorstehenden ist wohl kaum zu bezweifeln, dass auch die anderen Acylcampher mittels des Zinks, wie mit Magnesium darzustellen sind. Wenn das erstere Metall bei der Einwirkung auf Brom- oder Jod-Camphocarbonsäureester sich ausschliesslich — das Magnesium aber nur zum grössten Theil und das Natrium ebenfalls vollständig — an den Sauerstoff begiebt, so scheint hier doch keineswegs ein allgemeineres Gesetz vorzuliegen; denn im Falle von Brom- und Jod-Campher wird man wohl bis auf weiteres annehmen dürfen, dass sich das Zink, ebenso wie das Magnesium, wenigstens zu einem guten Theile mit dem Kohlenstoff vereinigt.

Interessant ist jedenfalls die nach den bisherigen Erfahrungen recht unerwartete Thatsache, dass auch das Zink, wie das Magnesium, sich nicht nur mit einfachen, sondern auch mit recht complicirten und cyclischen Radicalen vereinigen und mit guten Ausbeuten

zu metallorganischen Kohlenstoffsynthesen verwenden lässt. Zur Synthese der Ketone nach Freund müssen bekanntlich zuvor die Zinkalkyle ZnR_2 dargestellt werden. In der Synthese des Acetylcamphers liegt daher meines Wissens der erste Fall vor, in welchem auch schon das metallische Zink in Gegenwart einer Halogenverbindung zur Ketonbildung führt. Allerdings stellen die Acylcampher, wie sich aus der folgenden Abhandlung ergeben wird, auch eine eigene Species von Ketonderivaten dar.

Obwohl das Magnesium bei den beschriebenen metallorganischen Synthesen beträchtlich rascher reagirt als das Zink, wird das Letztere vielleicht auch in anderen Fällen mit gutem Erfolge zu gebrauchen sein, wie denn nach Grignard's Untersuchungen bei der Synthese von Allylverbindungen dem Zink vor dem Magnesium ein sehr entschiedener Vorzug gebührt.

IV. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf *o,o*-Dibrom- und *o,o*-Dijod-Campher.

Im Folgenden theile ich einige vorläufige und noch nicht abgeschlossene Versuche mit, welche zu prüfen bezweckten, ob in den *o,o*-Dihaloïdcamphern beide Halogenatome durch organische Acyle ersetzt werden können.

Fügt man zu einer Mischung von 1 Mol Dibromcampher (Schmp. 61°), 2 At. Magnesiumpulver und etwas Aether 2 Mol Essigester hinzu, so erfolgt beim Anwärmen oder auch auf Zusatz einer Spur Jod eine gewaltige und auch durch Kühlung nicht mehr zu mässigende Reaction, wodurch der Kolbeninhalt herausgeschleudert wird. Man kann aber die Einwirkung beliebig reguliren, indem man zu der Mischung von Magnesium, Essigester und Aether den Bromcampher in Substanz allmählich durch den Kühler hinzugiebt. Nachdem die heftige Eigenreaction nachgelassen hat, wird noch einige Stunden erwärmt, wobei das Magnesium bis auf einen sehr kleinen Rest verschwindet. Es bildet sich eine klare, allmählich schwach bräunlich werdende Lösung, welche mit etwas Aether verdünnt und von der geringen Menge unangegriffen gebliebenen Metalls durch Watte abfiltrirt wird.

Der mit angesäuertem Wasser durchgeschüttelten Lösung lässt sich durch Natronlauge Acetylcampher entziehen, welcher in der gewöhnlichen Weise isolirt und durch alle seine charakteristischen Eigenschaften identificirt wurde. Während aber sonst Acetylcampher einer ätherischen Lösung durch Natronlauge sehr leicht entzogen werden kann, zeigte es sich hier, dass selbst nach 50-maligem Ausschütteln die Eisenchloridreaction der Lösung nicht merklich an In-

tensität eingebüsst hatte. Es war also offenbar ein Körper vorhanden, der durch Natronlauge erst in Acetylcampher verwandelt wurde. Dies könnte entweder *C*-Diacetylcampher sein,

$$C_8H_{14}<\overset{C(C_2H_3O)_2}{\underset{CO}{\dot{}}} ,$$

oder aber nach allen bisherigen und den weiter unten mitgetheilten Erfahrungen wohl wahrscheinlicher, *C*-Acetyl-*O*-Acetylcampher, also das in dieser Abhandlung schon mehrfach erwähnte Acetylcamphenolacetat, $C_8H_{14}<\overset{C.C_2H_3O}{\underset{C.O.C_2H_3O}{\ddot{}}}$.

Wird die 50 Mal mit Natronlauge ausgeschüttelte Lösung von Aether befreit und mit Wasserdampf abgeblasen, so geht ein farbloses, halbflüssiges Destillat über, während im Kolben ein harziger Rückstand bleibt, der die bei der Grignard'schen Reaction etwa gebildeten Carbinole und schwer flüchtige Dehydratationsproducte derselben enthalten mag und vor der Hand nicht weiter untersucht wurde. Der ätherische Extract des halbflüssigen, wässrigen Destillats hinterliess nach dem Abdunsten ein krystalldurchsetztes Oel, welches ausgefroren wurde. Das reichlich Ausgeschiedene wurde aus Alkohol umkrystallisirt und erwies sich durch Krystallform, Schmelzpunkt (76°) und Mischprobe als *o*-Monobromcampher. Aus 37 g angewandtem Dibromcampher wurden so direct 6 g (22 pCt.) reiner Bromcampher erhalten. Das ausgefrorene Oel enthielt noch von diesem Körper in Lösung und daneben flüssige Bestandtheile — Acetylcampher und Acetylcamphenolacetat —, welche Mischung durch Vacuumfractionirung nicht zu trennen war.

Um zu prüfen, ob der Acetylcampher erst durch Einwirkung von Natronlauge auf das Acetylcamphenolacetat gebildet wird oder schon bei der Behandlung des magnesiumorganischen Reactionsproductes mit Wasser direct entsteht, wurde bei einem zweiten Versuche die mit angesäuertem Eiswasser durchgeschüttelte, ätherische Lösung des Reactionsproductes, ohne vorhergehendes Extrahiren mit Natronlauge, getrocknet und unmittelbar im Vacuum (11 mm) destillirt.

Zwischen ca. 100—140° ging ein Gemenge fester und flüssiger Substanz über, während im Kolben ein bedeutender harziger Rückstand (Carbinole etc.) hinterblieb. Das Destillat konnte durch Ausfrieren wieder nur von einem Theile des gelösten Bromcamphers befreit werden, und die Mutterlauge erwies sich ebenfalls wieder als ein durch Vacuumdestillation untrennbares Gemenge. Die Anwesenheit von Acetylcampher liess sich aber constatiren, indem die ersten Fractionen in methylalkoholischer Lösung mit Kupferacetat versetzt und das ausgeschiedene, dunkelolivengrüne Oel getrennt wurde. Durch

wiederholtes Ausschütteln desselben mit kleinen Mengen kalten Gasolins gelang es, freilich unter starken Verlusten, die fremden Beimengungen zu entfernen und das Oel zum Erstarren zu bringen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Gasolin erhielt man das Kupfersalz in reinem Zustande, welches durch Krystallform, Schmelzpunkt und Mischprobe als dasjenige des Acetylcamphers identificirt wurde.

Es war somit nachgewiesen, dass sich bei der Einwirkung von *o,o*-Dibromcampher, Magnesium und Essigester in ätherischem Medium und nachfolgender Behandlung mit Wasser, abgesehen von Carbinolen und deren Derivaten, direct drei Körper bilden, nämlich *o*-Monobromcampher, Acetylcampher und eine durch Natronlauge weitere Mengen Acetylcampher liefernde Verbindung, welche wahrscheinlich aus Acetylcamphenolacetat besteht.

Zu denselben Ergebnissen führte ein Versuch, bei dem anstatt *o,o*-Dibromcampher der Dijodcampher vom Schmp. 108° benutzt wurde.

Ich beabsichtige, diese Umsetzungen zwischen den Dihaloïdcamphern, Magnesium oder Zink und organischen Reagentien später eingehender zu untersuchen. Vorläufig kann die Bildung der vorerwähnten Producte in folgender Weise formulirt werden:

$$\text{I.}\quad C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}CBr_2\\ \dot{}\\ CO\end{matrix} \xrightarrow{+2Mg} C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}C.MgBr\\ \ddot{}\\ C.O.MgBr\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{+CH_3.CO_2R} C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}C.C(CH_3)(OR)(OMgBr)\\ \ddot{}\\ C.O.MgBr\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{+2H_2O} C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}C.C(CH_3):O\\ \ddot{}\\ C.OH\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}CH.CO.CH_3\\ \dot{}\\ CO\end{matrix}$$

Acetylcampher

$$+ MgBr_2 + Mg(OH)_2 + R.OH.$$

$$\text{II.}\quad C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}C.MgBr\\ \ddot{}\\ C.O.MgBr\end{matrix} \xrightarrow{+2CH_3.CO_2R} C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}C.C(CH_3)(OR)(OMgBr)\\ \ddot{}\\ C.O.CO.CH_3\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{+2H_2O} C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}C.CO.CH_3\\ \ddot{}\\ C.O.CO.CH_3\end{matrix} + 2R.OH + 2MgBr(OH)$$

Acetylcamphenolacetat

$$\text{III.}\quad C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}CBr\\ \ddot{}\\ C.O.MgBr\end{matrix} \xrightarrow{+H_2O} C_8H_{14}\Big<\begin{matrix}CHBr\\ \dot{}\\ CO\end{matrix} + MgBr(OH)$$

Bromcampher.

V. Einwirkung von Magnesium und Essigester auf Bromformylcampher.

In meiner VIII. Mittheilung neuer Versuche über Camphocarbonsäure[1]) habe ich erwähnt, dass Magnesium auf Bromformylcampher,

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 36, 4287 [1903].

$C_8H_{14}<\begin{matrix}CBr(CH:O)\\ CO\end{matrix}$, in ätherischer oder benzolischer Lösung garnicht einwirkt, sondern erst bei höherer Temperatur, in siedendem Xylol. Ganz anders aber, wenn der ätherischen Lösung Aethylacetat hinzugefügt wird.

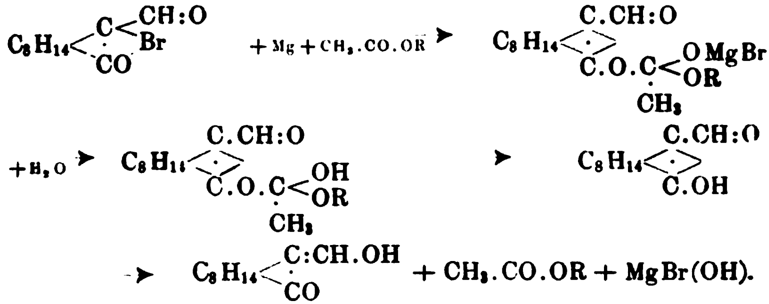
Zu 0.49 g Magnesium (2/100 At.) wurde eine Mischung von 2.1 g Essigester (2/100 Mol = 1.8 g) und dem gleichen Volumen trocknen Aether gegeben und durch den Rückflusskühler allmählich 5.18 g (2/100 Mol) Bromformylcampher vom Schmp. 46—47° hinzugefügt. Nach Einleitung der Reaction geht dieselbe von selbst so lebhaft fort. dass zeitweilige Kühlung erforderlich ist. Es wurde dann noch über Nacht im Sieden erhalten, von einer kleinen Menge ungelöstem Magnesium getrennt, angesäuert und ausgeäthert. Der Aetherrückstand, der Dampfdestillation unterworfen, hinterlässt im Kolben ein wenig Harz, während ein farbloses, bald erstarrendes Oel übergeht. Nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol erhielt man 2.7 g (75 pCt. der Theorie) bei ca. 80° schmelzenden, durch Mischprobe und Reactionen identificirten Oxymethylencamphers.

Also auch in diesem Falle ist es, wie in den meisten von mir untersuchten Fällen[1]), nicht gelungen, ein zweites Acyl in die *o*-Methylengruppe des Camphers einzuführen. Wir dürfen daher auch mit allem Recht schliessen, dass die im vorigen Abschnitt erörterte Diacetylverbindung kein *C*-Diacetylcampher ist, sondern, wie schon angenommen wurde, Acetylcamphenolacetat. Wieder ist das Magnesium, wie auch bei der Einwirkung auf Jodformylcampher[2]), von dem Kohlenstoff abdissociirt und an den Sauerstoff emigrirt. Und wie diese Reaction im Falle des Jodformylcamphers durch katalytische Mitwirkung anwesenden Kohlendioxyds ganz ausserordentlich beschleunigt wird, so wirkt auch der Essigester im Falle des Bromformylcamphers. Da aber das Magnesium auf Bromformylcampher in ätherischer Lösung überhaupt nicht, in Gegenwart von Essigester dagegen stürmisch reagirt, ohne dass die Bestandtheile dieses Letzteren in das Endproduct eingehen, so haben wir hier ein besonders typisches Beispiel katalytischer Kuppelreaction vor uns.

Nachdem die katalytische Rolle der Alkylacetate und des Kohlendioxyds schon vor kurzem bei einer Reihe anderer magnesium- und zink-organischer Reactionen von mir klargestellt worden ist[3]), bietet auch die Deutung der glatten Bildung von Oxymethylencampher aus Magnesium und Bromformylcampher durch die Vermittelung des Essig-

[1]) J. W. Brühl, diese Berichte 36, 4272 ff. [1903].
[2]) loc. cit. 4286. [3]) a. a. O. 4278, 4284, 4286, 4288.

esters keine Schwierigkeit. Diese Umsetzung vollzieht sich in nachstehender Stufenfolge:



Heidelberg, 13. Februar 1904.

---

115. J. W. Brühl: Chemische und physikalische Eigenschaften und Constitution der Acylcampher.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Wie sich aus der vorstehenden Mittheilung ergiebt, lassen sich aus dem Campher durch Synthesen mittels Natrium nur der Benzoyl- und der sogen. Formyl-Campher darstellen. Die Homologen des letzteren aliphatischen Acylcamphers sind auf diesem Wege nicht zugänglich. Dagegen können aus den Halogencamphern durch magnesium- oder zink-organische Synthesen alle Acylcampher erhalten werden.

Nun ist sowohl durch Claisen's[1]) chemische, als auch durch meine[2]) physikalischen Untersuchungen mit aller Sicherheit bewiesen worden, dass der ursprünglich für Formylcampher gehaltene Körper in Wirklichkeit keine Aldoverbindung $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH:O}{CO}$, sondern ein Enol, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C:CH.OH}{CO}$, also Oxymethylencampher, darstellt. Andererseits ist von Forster[3]) gezeigt worden, dass der Benzoylcampher sowohl in der Keto-, als auch in der Enol-Form auftritt und in jeder derselben beständig ist. — Wie sind nun Acetylcampher und seine höheren Homologen constituirt? Die Synthese giebt hierauf, wie ersichtlich, keinerlei Antwort, und wir sind also auf die Verglei-

[1]) L. Claisen, Ann. d. Chem. 281, 306 [1894].

[2]) J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 209 [1894]; Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 31 [1900].

[3]) M. O. Forster, Proceed. chem. Soc. 17, 167, 257 [1901]; Journ. chem. Soc. 79, 987 [1901], 81, 160 [1902]; Proceed. chem. Soc. 18, 237 [1902]; Journ. chem. Soc. 83, 98 [1903].

chung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper angewiesen, wodurch in der That die Frage entschieden werden konnte.

Die dem Oxymethylencampher homologe Zusammensetzung des Acetylcamphers wurde zunächst durch die Elementaranalyse bestätigt, bei den höheren Gliedern ergab sich das nämliche mittels der optischen Analyse (s. das Folgende). Ein aus Bromcampher, Magnesium und Essigester, ohne anderweitiges Lösungsmittel, dargestelltes Präparat von Acetylcampher, welches unter 10 mm Druck zwischen 115—117° destillirte, lieferte bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.2128 g Sbst.: 0.5750 g CO_2, 0.1790 g H_2O. — 0.2050 g Sbst.: 0.5534 g CO_2, 0.1717 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O_2$. Ber. C 74.17, H 9.34.
(Rüdiger) Gef. » 73.69, 73.62, » 9.41, 9.34.

Von den aliphatischen Acylcamphern ist nur das Anfangsglied der Reihe — eine ja nicht seltene Erscheinung — bei gewöhnlicher Temperatur fest. Der Oxymethylencampher schmilzt unscharf bei ca. 80°. Die Homologen sind dagegen alle flüssig, frisch dargestellt farblos, aber an der Luft sehr rasch gelblich werdend. In Glasröhren eingeschmolzen, halten sich alle diese Verbindungen unter Abschluss von Licht lange Zeit unverändert. Präparate, welche ich ca. ein Jahr aufbewahre, zeigen weder im Aussehen, noch in den physikalischen Constanten eine merkliche Aenderung.

Der Geruch ist bei dem Oxymethylencampher im festen Zustande äusserst schwach, beim Verflüchtigen des Körpers mit Wasserdampf tritt der Geruch deutlich hervor und ist campherartig. Der Acetylcampher dagegen riecht ausgesprochen mentholartig, der Propionyl-, Butyryl- und *i*-Valeryl-Campher schwächer und weniger charakteristisch, gewürzhaft, aber immer noch an Menthol erinnernd.

Für den Oxymethylencampher hat Claisen den Siedepunkt bei 28 mm Druck zu 138° festgestellt. Bei 11 mm, unter welchem Drucke ungefähr ich die Siedepunkte der Homologen bestimmte, wird er um ca. 105° sieden. Es ergiebt sich dann folgende Scala:

	Sdp.	Druck
Oxymethylencampher (Claisen)	105°	11.0 mm (circa)
Acetylcampher	118—118.5°	11.2 »
»	127—128°	15.5 »
Propionylcampher	129°	11.0 »
Butyrylcampher	132—133°	11.2 »
»	134—135°	12.0 »
i-Valerylcampher	141—143°	11.0 »

Die Siedetemperaturen[1]) zeigen also ein continuirliches, aber nicht der Zusammensetzung proportionales Ansteigen, wie dies ja in manchen

[1]) Malmgren, diese Berichte 36, 2636—2639 [1903], giebt für Acetyl-, Propionyl- und Butyryl-Campher unter dem nämlichen Drucke (11—12 mm) um ca. 10° höhere Siedepunkte an.

homologen Reihen vorkommt. Den Valerylcampher habe ich übrigens, was hier gleich bemerkt werden mag, nur in sehr kleiner Menge, 3—4 g, und daher nicht in vollkommen reinem Zustande in Händen gehabt.

Die Säureeigenschaften des Oxymethylencamphers hat Claisen bereits festgestellt und gezeigt, dass er Essigsäure aus ihren Salzen austreibt, sich in der berechneten Menge *n.*-Natronlauge, aber auch in Soda und nicht unbeträchtlich sogar in Natriumbicarbonat löst. Ich habe gefunden, dass sich der Oxymethylencampher in wässrig-alkoholischer Lösung mit Normallaugen und Phenolphtaleïn scharf titriren lässt. Den Eintritt der Alkalität erkennt man übrigens auch ohne Indicatoren, indem die farblose Lösung hellgelb wird. — Nach alledem ist also die hydrolytische Spaltung der Alkalisalze des Oxymethylencamphers nur sehr gering, und demgemäss lässt sich denn auch der Körper aus einer ätherischen Lösung sehr rasch und vollständig mit wässrigem Alkali ausziehen.

Schon merklich schwächere Acidität zeigt der Acetylcampher. Zwar röthet er in wässrig-alhoholischer Lösung ebenfalls blaues Lakmuspapier momentan, wie der Oxymethylencampher, und löst sich auch glatt in der molaren Menge Normallauge. Aber diese Lösung reagirt stark alkalisch und trübt sich an der Luft durch Kohlensäureanziehung. Bei Versuchen zur Titrirung in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenolphtaleïn und Normalnatron erfolgte der Farbenumschlag schon bei einem Fehlbetrage von

I. 18.83. II. 18.10 pCt.

Alkali bis zur Normalität. Mit $^n/_{10}$-Natronlauge trat der Umschlag sogar schon auf, als noch

19.95 pCt.

Alkali bis zur Normalität fehlten. Noch schlechtere Resultate gab Lakmusindicator, da Farbenwechsel schon eintrat, als bei Anwendung von $^n/_{10}$-Natronlauge noch

79.06 pCt.

Alkali bis zur Normalität fehlten.

Obwohl eine Lösung von Acetylcampher in der molaren Menge Normalalkali durch Kohlensäure getrübt und ein Theil des Acetylcamphers abgeschieden wird, ist der Körper in Soda doch löslich, allein man bedarf hierzu anstatt der berechneten die 13-fache Menge.

Ungeachtet dieser schon beträchtlich geringeren Acidität und grösseren Hydrolyse lässt sich der Acetylcampher aus ätherischer Lösung noch sehr leicht und vollständig mit Alkali extrahiren.

Auch der Propionylcampher löst sich noch in der molaren Menge Normallauge, aber nicht mehr momentan, und diese Lösung scheidet schon sehr leicht einen Theil des Gelösten wieder aus. Bei der Titration mit Phenolphtaleïn und $^n/_{10}$-Natronlauge sind bis zur Röthung

46.15 pCt. NaOH

weniger als normal erforderlich. Mit Lakmustinctur ist der Körper noch weniger titrirbar, da der violette Farbenton dadurch nicht deutlich geändert wird.

Aus ätherischer Lösung lässt sich der Propionylcampher mit doppelt normaler Natronlauge (8-proc.) dennoch gut ausziehen.

Der Butyrylcampher ist noch schwächer sauer und lässt sich einer ätherischen Lösung mit 8-procentigem Natron schon weit schwerer entziehen, und noch weniger der *i*-Valerylcampher, zu dessen Extraction 50-procentige Kalilauge benutzt wurde. Der Valerylcampher war durch alkalische Extraction nur in sehr geringer Ausbeute zu erhalten, die Hauptmenge blieb in der ätherischen Lösung des ursprünglichen metallorganischen Reactionsproductes mit dem gleichzeitig gebildeten Campher, Carbinol etc. vermischt und liess sich weder durch Dampfdestillation, Bildung unlöslicher Salze oder auf eine andere Weise herausbringen, während seine Anwesenheit nach vielfach wiederholter alkalischer Extraction durch die fast gleich bleibende Eisenchloridfärbung der Aetherlösung nachgewiesen werden konnte.

Der Oxymethylencampher bildet ein in zeisiggrünen Nädelchen krystallisirendes, saures Kupfersalz, $CuR_2 + 2R$[1]), und ein in dunkelolivengrünen Blättern anschiessendes, neutrales Salz, CuR_2[2]). Der Acetylcampher dagegen liefert nur ein neutrales Kupfersalz. Es wurde erhalten, indem 1.94 g ($^1/_{100}$ Mol) reinen Acetylcamphers in 25 ccm Methylalkohol gelöst und mit einem grossen Ueberschuss concentrirter, wässriger Kupferacetatlösung (4 g = $^2/_{100}$ Mol) versetzt wurde. Beim Zutropfen von Wasser fällt aus der tief dunkelgrünen Lösung ein in Wasser völlig unlösliches, olivengrünes Pulver quantitativ aus, welches nach dem Auswaschen und Trocknen auf Thon im Exsiccator aus heissem Petrol umkrystallisirt wurde und den schon constanten Schmp. 201—202° zeigte. Prächtig glänzende, dunkel olivengrüne Blätter, in den gebräuchlichen organischen Medien, ausser in kaltem Petrol, Gasolin u. dergl., leicht löslich.

0.3904 g Sbst.: 0.0686 g CuO.

$(C_{12}H_{17}O_2)_2Cu$ (Bühner). Ber. Cu 14.14. Gef. Cu 14.04.

---

[1]) L. Claisen, Ann. d. Chem. 281, 340 [1894].

[2]) J. W. Brühl, diese Berichte 36, 4283 [1903].

Auch die höheren Homologen bilden dem äusseren Anschein nach nur neutrale Kupfersalze, die aber nicht analysirt wurden. Dasjenige des *i*-Valerylcamphers, welches zur Reinigung dieses Körpers benutzt werden sollte, wurde nur in Form eines olivengrünen, in allen organischen Solventien so leicht löslichen Pulvers erhalten, dass es nicht zum Krystallisiren gebracht und daher auch nicht zu dem gedachten Zwecke verwerthet werden konnte.

Der Oxymethylencampher und alle seine Homologen zeigen die nämliche prächtige, sehr intensive und charakteristische Farbenreaction mit Eisenchlorid. Setzt man der alkoholischen Lösung dieser Körper tropfenweise eine 1-procentige alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht momentan eine purpurrothe Färbung, welche bei weiterem Zutropfen von Eisenchlorid durch Rothviolet und Blauviolet in Indigoblau übergeht. Auf Zusatz von Natriumacetat schlägt die Färbung plötzlich in ein reines Rubinrothum.

Oxymethylencampher entfärbt in wässrig-alkoholischer Lösung Bromwasser und Permanganat momentan, ebenso verhalten sich gegen das erstgenannte Reagens sämmtliche Homologen, während dieselben Permanganat etwas langsamer, binnen ca. 15—30 Secunden, entfärben.

Ueberblickt man die oben zusammengestellten Eigenschaften, so ist in allem Wesentlichen eine weitgehende Uebereinstimmung bei diesen sämmtlichen Acylcamphern nicht zu verkennen, welche somit auch auf eine gleichartige Constitution hindeutet. Die positiven Ergebnisse der Brom- und der Permanganat-Probe machen die Gegenwart einer Aethylenbindung in allen diesen Körpern wahrscheinlich, während die Säureeigenschaften dies und die Anwesenheit der Hydroxylgruppe bestätigen. Dass die Acidität der genannten Verbindungen mit wachsendem Molgewicht abnimmt, bietet nichts Ungewöhnliches, da ja durch den gleichen Umstand auch bei den echten Carbonsäuren, obwohl in minder rascher Aenderung, die Säurestärke fällt und die Hydrolyse der Salze steigt.

Freilich könnte die Abnahme der Acidität bei den Acylcamphern auch in einer anderen Weise gedeutet werden, indem man nämlich annimmt, dass bei diesen Verbindungen im flüssigen Aggregatzustande Gleichgewichte von Enol- und Keto-Form vorliegen, in welchen der Gehalt an der neutralen Ketoform mit wachsendem Molgewicht zunimmt. Die schon mehrfach geäusserte Ansicht, dass alle flüssigen tautomerisirbaren Gebilde derartige Gleichgewichte darstellen, ist allerdings niemals in exacter Weise oder gar quantitativ begründet worden.

Wir können nun die Frage, ob hier homogene Formen oder tautomere Gemische vorliegen, auf spectrochemischen Wege prüfen und die von mir ausgeführten Untersuchungen ergeben das Folgende.

Tabelle 1.

	t^0	d_4^t	P/d_4^t	n: H_α	Na	H_β	H_γ	Sdp. in vacuo
Acetylcampher I (Mg-Methode) . .	18.95	1.0314	188.09	1.49051	1.49387	1.50254	1.51020	$Sdp._{11.2}$ 118—118.5°
» II (Zn-Methode) . .	17.9	1.0314	188.09	1.49077	1.49415	1.50284	1.51057	$Sdp._{11.4}$ 118—119°
» III (») redest. nach 10 Monaten	19.1	1.0305	188.26	1.49059	1.49398	1.50272	1.51039	$Sdp._{15.5}$ 127—128°
Propionylcampher	18.1	1.0187	204.18	1.48729	1.49051	1.49857	1.50569	$Sdp._{11}$ 129°
Butyrylcampher	17.35	1.0161	218.49	1.48900	1.49233	1.50088	1.50844	$Sdp._{12}$ 134—135°
i-Valerylcampher	18.6	0.9925	237.78	1.48712	1.49063	1.49971	1.50785	$Sdp._{11}$ 141—148°

Tabelle 2.

	$\mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{R}_{Na}$	$\mathfrak{R}_\gamma - \mathfrak{R}_\alpha$	$\mathfrak{M}_\alpha$	Differenz	$\mathfrak{M}_{Na}$	Differenz	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$	Differenz
Oxymethylencampher (Lösung, Mittel)	0.2815	0.2835	0.0108	50.67		51.02		1.94	
Acetylcampher I	0.2806	0.2822	0.0095	54.43		54.75		1.84	
» II	0.2807	0.2823	0.0096	54.45	3.78	54.78	3.73	1.85	— 0.09
» III	0.2809	0.2825	0.0095	54.48		54.81		1.86	
Acetylcampher (Mittel)	0.2807	0.2823	0.0095	54.45		54.75		1.85	
Propionylcampher	0.2825	0.2841	0.0090	58.75	4.30	59.08	4.33	1.88	+ 0.03
Butyrylcampher	0.2840	0.2857	0.0096	63.06	4.31	63.42	4.34	2.12	0.24
i-Valerylcampher	0.2898	0.2916	0.0105	68.40	5.34	68.82	5.40	2.46	0.34

In der Tabelle 1 sind zunächst für den Acetylcampher und seine Homologen die Dichte d_4^t bei der Beobachtungstemperatur t^0, das Molvolum P/d_4^t, die Brechungsindices n für die drei Wasserstofflinien und für Natriumlicht und schliesslich die Siedetemperaturen der betreffenden Präparate zusammengestellt. Von dem Acetylcampher wurden drei Proben untersucht; I war nach der Grignard'schen Methode mittels Magnesium, II nach der Zinkmethode dargestellt. Dieses Präparat wurde dann, nachdem es ca. 10 Monate im zugeschmolzenen Rohre im Dunkeln aufbewahrt worden war und keine äussere Veränderung erlitten hatte, von Neuem in vacuo destillirt und untersucht; es ist mit III bezeichnet. — Zunächst ergiebt sich sowohl aus den Siedepunkten, als auch aus allen übrigen Constanten, dass die beiden Präparate, von denen das eine nach der Magnesiummethode, das andere nach der Zinkmethode bereitet wurde, absolut identisch sind. Ferner sieht man, dass durch 10-monatliches Aufbewahren unter Luft- und Licht-Abschluss weder die Dichte noch die Brechungsindices, noch auch der Siedepunkt (unter Berücksichtigung der Druckdifferenz) eine merkliche Aenderung erfahren haben.

In der Tabelle 2 sind die specifische Refraction und Dispersion $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = \mathfrak{N}$ resp. $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ und die molaren Werthe $\mathfrak{N}.P = \mathfrak{M}$ resp. $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ vereinigt. In der ersten Horizontalreihe findet man auch die betreffenden Constanten für den Oxymethylencampher, welche einer meiner früheren Arbeiten[1]) entnommen sind. Bei der Uebersicht der Verticalcolumnen ergiebt sich nun auf den ersten Blick, dass während vom Acetylcampher bis Valerylcampher sämmtliche Constanten continuirlich anwachsen (nur $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha$ beim Uebergang von Acetyl- zu Propionyl-Campher zeigt eine geringe, wohl auf Beobachtungsfehler zurückzuführende Abnahme), das Anfangsglied der Reihe, nämlich der Oxymethylencampher, nicht in die Scala passt und sowohl in Bezug auf alle $\mathfrak{N}$-Werthe wie auch für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ grössere Zahlen aufweist, als das zweite Glied, der Acetylcampher. Man darf aber annehmen, dass diese Anomalie nicht auf eine abweichende Constitution des Oxymethylencamphers, sondern wahrscheinlich auf andere Umstände zurückzuführen ist. Zunächst wohl zum Theil darauf, dass diese Verbindung wegen ihres hohen Schmelzpunktes nicht im homogenen, sondern im gelösten Zustande zur Untersuchung kam. Denn a. a. O. ist nachgewiesen worden, dass die Constanten des gelösten Oxymethylencamphers von der Natur des Lösungsmittels und von der Concentration nicht unabhängig sind und in Bezug auf Refraction durchgehends mit wachsender Verdünnung zunehmen. Die höchsten

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 34, 31 [1900].

Concentrationen waren 32.012 pCt. (Chloroformlösung) und 51.399 pCt. (Methylalkohollösung), und die Mittelwerthe aus den betreffenden Constanten sind in Tabelle 2 (S. 766) eingesetzt worden. Man hätte also wahrscheinlich bei 100-procentiger Concentration, d. h. für den ungelösten Oxymethylencampher, nicht unbedeutend geringere Constanten erhalten, welche sich dann in die Scala der homologen Reihe besser eingefügt hätten. Ausserdem wäre aber noch in Betracht zu ziehen, dass bekanntlich die physikalischen Constanten einer homologen Reihe in Bezug auf das Anfangsglied oft eine Irregularität aufweisen.

Vergleicht man nun die Molrefractionen $\mathfrak{M}_\alpha$ resp. $\mathfrak{M}_{Na}$ der Homologen in Tabelle 2, so fügt sich mit Berücksichtigung des eben Erwähnten der Oxymethylencampher in genügender Weise in die Reihe. Zwischen Acetyl-, Propionyl- und Butyryl-Campher sind die Incremente der Molrefractionen constant, zwischen Oxymethylencampher und Acetylcampher sind sie aus den angeführten Gründen etwas kleiner, zwischen Butyryl- und Valeryl-Campher dagegen etwas grösser, in letzterem Falle zweifellos wegen der unvollkommenen Reinheit des Valerylcamphers. Das Homologie-Increment für den Zuwachs von CH_2 beträgt nach den früheren Bestimmungen im Durchschnitt 4.57 für $\mathfrak{M}_\alpha$ und 4.60 für $\mathfrak{M}_{Na}$. Diesen Grundwerthen sehr nahe liegen also die zwischen Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-Campher gefundenen Differenzen, während die Anfangsglieder der homologen Reihe etwas zu kleine, die Endglieder etwas zu grosse Differenzen ergeben. Unstimmig sind dagegen hier die für die Moldispersion ermittelten Zahlenwerthe. Die Differenzen für $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$ zeigen nicht einmal annähernde Constanz, und anstatt der bei der Molrefraction gefundenen Schwankungen um einen Mittelwerth findet man eine continuirliche Zunahme des Dispersionsincrements für den Zuwachs von CH_2. Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl nicht so sehr in dem Einfluss der, bei diesen kleinen Zahlenwerthen allerdings viel mehr in Betracht kommenden Versuchsfehler zu suchen, als in constitutiven Umständen, auf welche wir weiter unten zu sprechen kommen.

Die Homologie in dem Intervall Acetyl- bis Valeryl-Campher können wir auch noch an der Hand des Molvolums P/d_4^t prüfen, welche Constante in Tabelle 1 enthalten ist. Wir finden nun zwischen Acetyl- und Propionyl-Campher eine Volumdifferenz von ca. 16, zwischen Propionyl- und Butyryl- von 14.3 und zwischen Butyryl- und *i*-Valeryl-Campher von 19.3[1]), also im Mittel 16.5. Nach Horst-

[1]) Die Differenz würde geringer sein und sich also dem Mittelwerth 16.5 besser anschliessen, wenn der normale Valerylcampher anstatt der eigentlich hier nicht hergehörigen Isoverbindung zur Anwendung gekommen wäre; denn das Molvolumen der normalen Verbindung pflegt stets kleiner zu sein, als dasjenige der verzweigten Isomeren (vergl. J. W. Brühl, Ann. d. Chem. 203, 10 ff. [1880]).

mann[1]) beträgt die durchschnittliche Homologiedifferenz der Molvolumina für CH_2 bei 0° ungefähr 16—17, mit merklichen Abweichungen von diesem Mittelwerth in einzelnen Fällen. Wie ersichtlich, schliesst sich die hier zwischen Acetyl- und Propionyl-Campher gefundene Moldifferenz dem Horstmann'schen Mittelwerth sehr genau an, während die Differenz zwischen Propionyl- und Butyryl-Campher etwas kleiner, die zwischen Butyryl- und *i*-Valeryl-Campher um annähernd eben so viel grösser ist. Die Homologie in dem Intervall Acetyl- bis *i*-Valeryl-Campher wird also auch hinsichtlich der Molvolume in hinreichendem Maasse bestätigt.

Wenn das Anfangsglied der Reihe nicht Formyl- sondern Oxymethylen-Campher ist, was, wie gesagt, chemisch und physikalisch ausser allem Zweifel steht, so folgt schon aus den Zahlenergebnissen der Tabellen 1 und 2, dass auch die höheren Glieder, als wahre Homologe, von gleicher Constitution sind, also Oxyalkylidenverbindungen. Dieses Resultat lässt sich aber in anderem Zahlenzusammenhang noch deutlicher veranschaulichen, wenn wir nämlich unter Annahme, dass alle diese Körper nicht Enole, sondern die entsprechenden Tautomeren wären, ihre Mol-Refraction resp. -Dispersion berechnen und diese Werthe mit den thatsächlich beobachteten vergleichen. Eine entsprechende Zusammenstellung enthält die Tabelle 3.

Tabelle 3.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Formylcampher (Lösung; Mittel)	gef.	50.67	51.02	1.94
	ber.	48.32	48.90	1.18
	Differenz	+ 2.35	+ 2.12	+ 0.76
Acetylcampher (Mittel)	gef.	54.45	54.75	1.85
	ber.	52.89	53.50	1.29
	Differenz	+ 1.56	+ 1.25	+ 0.56
Propionylcampher	gef.	58.75	59.08	1.88
	ber.	57.46	58.11	1.40
	Differenz	+ 1.29	+ 0.97	+ 0.48
Butyrylcampher	gef.	63.06	63.42	2.12
	ber.	62.03	62.71	1.51
	Differenz	+ 1.03	+ 0.71	+ 0.61
i-Valerylcampher	gef.	68.40	68.82	2.46
	ber.	66.60	67.31	1.62
	Differenz	+ 1.80	+ 1.51	+ 0.84.

Man sieht auf den ersten Blick, dass zwischen den unter obiger Voraussetzung berechneten und den wirklich gefundenen Werthen nicht einmal eine grobe Annäherung besteht. Sowohl hinsichtlich

[1]) Graham-Otto 1, 3 [1898].

der Mol-Refraction, wie ganz besonders auch der Mol-Dispersion sind die beobachteten Zahlen in allen Fällen viel höher. Diese Erscheinung wäre aber gänzlich unverständlich und ohne jegliches Präcedens, wenn hier thatsächlich $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO.H\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$ (Formylcampher), $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO.R\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$ (Acetylcampher u. s. w.) vorläge. Denn diese Körper müssten als echte Aldoketone resp. Diketone ganz normale, nach der Additionsregel berechenbare Mol-Refraction und Mol-Dispersion besitzen, wie ich in einer besonderen Untersuchung und an einem reichen Versuchsmaterial schon vor zehn Jahren nachgewiesen habe[1]). Derartige ketoforme Acylcampher müssten insbesondere auch eine optische Analogie mit den Camphocarbonsäureestern, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO.OR\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$, und den Alkylcamphocarbonsäureestern, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CR'.CO.OR\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$, aufweisen, welche ja zweifellos nicht enolisirte, sondern echte 1.3-Ketonsäurederivate darstellen, also wirklich ketonartigen Acylcamphern völlig entsprechen würden. Nun habe ich aber nachgewiesen, dass die Methyl-, Aethyl- und Amyl-Ester der Camphocarbonsäure normale Mol-Refraction und, was hier ganz speciell charakteristisch, auch normale Mol-Dispersion besitzen[2]), und ebenso normale Werthe zeigten auch äthylcamphocarbonsaures Aethyl, allylcamphocarbonsaures Methyl und allylcamphocarbonsaures Aethyl[3]).

Die Ergebnisse der Tabelle lehren also, dass die sämmtlichen, hier betrachteten Verbindungen durchaus nicht den Camphocarbonsäureestern und Alkylcamphocarbonsäureestern entsprechen, d. h. also, dass sie keine Aldoketone resp. Diketone sind, sondern die enolisirten Gebilde darstellen, und die Grösse der Differenzen in Bezug auf die Mol-Refraction, ganz besonders aber hinsichtlich der Mol-Dispersion, giebt in keinem Falle Anlass zu der Annahme, dass hier etwa im Gleichgewichtszustande befindliche Mischungen der beiden tautomeren Formen vorliegen. Wir haben vielmehr allen Grund zu dem Schlusse, dass auch die flüssigen Körper dieser Reihe, ebenso wie das feste Anfangsglied, homogene Enolformen sind.

Man hätte demnach, der Claisen'schen Bezeichnung des ersten Gliedes als »Oxymethylencampher« folgend, die Homologen nicht als Acetyl- und Propionyl-Campher etc. zu benennen, sondern diese Derivate

[1]) J. W. Brühl, Studien über Tautomerie, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 119 [1894].

[2]) J. W. Brühl, diese Berichte 35, 3513 [1902].

[3]) J. W. Brühl, loc. cit. 3621, 3626.

des Aethylidens u. s. w. als »Oxyäthylidencampher«, »Oxypropylidencampher« u. s. f., zu bezeichnen, entsprechend den Constitutionsformeln

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(CH_3).OH\\ C:O\end{matrix} \quad \ldots\ldots \quad C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CR.OH\\ C:O\end{matrix}.$$

In Tabelle 4, in welcher nunmehr alle diese Körper mit den ihnen nach ihrer Constitution wirklich zukommenden Namen bezeichnet sind, ist ausser der gefundenen Mol-Refraction und -Dispersion auch in jedem Falle der aus der betreffenden Ketenolform $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CR.OH\\ CO\end{matrix}$ nach der Additionsregel berechnete Werth zusammengestellt.

Tabelle 4.

		$\mathfrak{M}_\alpha$	$\mathfrak{M}_{Na}$	$\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$
Oxymethylencampher (Lösung; Mittel)	gef.	50.67	51.02	1.94
	ber.	49.33	49.84	1.34
	Differenz	+ 1.34	+ 1.18	+ 0.60
Oxyäthylidencampher (Mittel) . . .	gef.	54.45	54.75	1.85
	ber.	53.90	54.45	1.45
	Differenz	+ 0.55	+ 0.30	+ 0.40
Oxypropylidencampher	gef.	58.75	59.08	1.88
	ber.	58.48	59.05	1.56
	Differenz	+ 0.27	+ 0.03	+ 0.32
Oxybutylidencampher	gef.	63.06	63.42	2.12
	ber.	63.05	63.65	1.67
	Differenz	+ 0.01	− 0.23	+ 0.45
Oxy-*i*-amylidencampher	gef.	68.40	68.82	2.46
	ber.	67.62	68.25	1.78
	Differenz	+ 0.78	+ 0.57	+ 0.68

Man sieht nun sofort, dass auch bei dieser Art der Berechnung die gefundenen Werthe der Mol-Dispersion, $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha$, in allen Fällen erheblich grösser sind. In Bezug auf die Mol-Refraction, $\mathfrak{M}$, zeigt sich beim Anfangsglied der Reihe, dem Oxymethylencampher, ebenfalls ein starker Ueberschuss des beobachteten gegenüber dem berechneten Werth. Dieser *Refractions*-Ueberschuss nimmt mit wachsendem Molgewicht ab, und die höheren Glieder der homologen Reihe zeigen zwischen der beobachteten und der nach der Enolform berechneten Mol-Refraction keine merkliche Abweichung mehr. Das nicht ganz reine letzte Homologe ergiebt auch hier eine Unregelmässigkeit, nämlich wieder etwas grössere Beobachtungswerthe.

Diese eben besprochenen spectrochemischen Ueberschüsse bieten nun nichts Ueberraschendes, waren vielmehr auf Grund der vorliegenden constitutiven Verhältnisse von vornherein zu erwarten.

Die Oxyalkylidencampher zeigen nämlich eine charakteristische Eigenthümlichkeit der Structur, welche auch bei den von mir entdeckten Camphenolderivaten und den von Haller aufgefundenen Alkylidencamphern vorkommt:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CHR\\ \ddot{C}:O\end{matrix} \qquad C_8H_{14}<\begin{matrix}C:C(OH)R\\ \ddot{C}:O\end{matrix} \qquad C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CO(OR)\\ \ddot{C}.O.CO(OR)\end{matrix}$$

Alkylidencampher — Oxyalkylidencampher — Camphenol-*O*-*C*-carbonat

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CO(OR)\\ \ddot{C}.O.CO.R'\end{matrix}$$

Camphenol-*O*-Acyl-*C*-carbonat.

In den Körpern aller dieser Klassen ist eine conjugirte Aethylen- und Carbonyl-Bindung

$$C = C - C = O$$

vorhanden, und es ist schon durch frühere Arbeiten[1]), sowie neuerdings im Speciellen für die Camphenol-Abkömmlinge[2]) festgestellt worden, dass bei derartiger directer Vereinigung dieser beiden ungesättigten Gruppen der spectrochemische Effect verstärkt und insbesondere die Mol-Dispersion in auffallendem Maasse erhöht wird. Haller und Müller[3]) haben das Nämliche für die Alkylidencampher nachgewiesen und gezeigt, dass auch zugleich eine abnorme Erhöhung der Circularrotation stattfindet. Dass in unserer homologen Reihe der Oxyalkylidencampher der Einfluss der überall gleich bleibenden Energiequelle, nämlich einer conjugirten Gruppe $C = C - C = O$, graduell um so schwächer wird, je mehr das Molgewicht ansteigt, bedarf keiner besonderen Auseinandersetzung. Auch dass diese Abschwächung des optischen Effectes sich vorzugsweise in Bezug auf die weniger empfindliche Refraction bemerkbar macht, während die weit sensitivere Dispersion durchgehends stärker auf die constitutive Einwirkung reagirt, bietet nichts Ueberraschendes.

Das übereinstimmende chemische und physikalische Gesammtverhalten der hier untersuchten Acylcampher führt daher zu dem Schlusse, dass alle diese Körper Oxyalkylidenverbindungen, also Ketenole, sind, und irgend ein sicheres experimentelles Anzeichen dafür, dass in den flüssigen Repräsentanten dieser Reihe auch etwas von der Diketoform beigemischt sei, ist vorläufig in keinem Falle zu erkennen.

[1]) J. W. Brühl, Journ. für prakt. Chem. [2] 50, 165 ff. [1894].

[2]) J. W. Brühl, diese Berichte 35, 4033 ff. [1902]; auch loc. cit. 24, 3709 [1891].

[3]) A. Haller und P. Th. Müller, Compt. rend. 128, 1370 [1899]; s. auch loc. cit. 129, 1005 [1899].

Bei den hier und in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Untersuchungen habe ich mich hauptsächlich der vortrefflichen Mitwirkung des Hrn. Dr. M. Rüdiger zu erfreuen gehabt, ausserdem möchte ich noch den HHrn. Dr. Dr. G. v. Oordt, A. Bühner, C. Jäger und A. Kahn für Ausführung von Versuchen danken. Die Firma E. Merck in Darmstadt hat mich durch werthvolle Präparate in sehr entgegenkommender Weise unterstützt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Heidelberg, 13. Februar 1904.

116. St. v. Kostanecki und V. Lampe: Synthese des 2-Oxyflavonols.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Vor zwei Jahren haben Kostanecki und Tambor[1]) über Versuche zur Synthese von Oxyflavonolen berichtet. Zu diesem Zwecke wurden drei verschiedene Wege eingeschlagen:

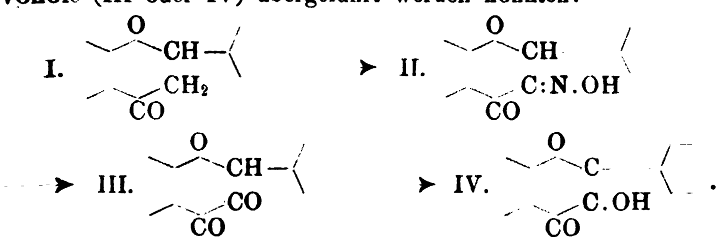
1. Die Einführung einer Hydroxylgruppe in die Oxyflavone oder ihre Derivate.

2. Die Uebertragung der Methoden, welche zu Flavonsynthesen geführt hatten, auf hydroxyl- resp. methoxyl-haltige Componenten.

3. Die Darstellung von geeigneten Derivaten der zu Flavonen führenden Verbindungen (der *o*-Oxychalkone, der Flavanone und der *o*-Oxy-β-Diketone).

Nachdem der erste und der zweite Weg zu keinem Resultate geführt hatte, unternahmen sie auf dem dritten Wege systematische Versuche und haben bereits über verschiedene Umsetzungsproducte der *o*-Oxy-β-Diketone berichtet. Die Umwandelung der letzteren Verbindungen in Oxyflavonole ist aber bisher nicht geglückt. Wir wandten uns deshalb dem Studium der Flavanone zu und versuchten, dieselben nach folgendem Plane in Oxyflavonole umzuwandeln.

Es wurde angestrebt, aus den Flavanonen (I) Isonitrosoflavanone (II) zu erhalten, die alsdann unter Abspaltung von Hydroxylamin in Flavonole (III oder IV) übergeführt werden könnten:



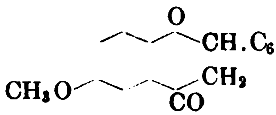
[1]) Diese Berichte 35, 1679 [1902].

Wir haben zuerst auf das in kaltem Eisessig gelöste 2-Methoxy- resp. 2-Aethoxy-Flavanon Amylnitrit und Salzsäure einwirken lassen und erhielten, allerdings in schlechter Ausbeute, wohlcharakterisirte Verbindungen, die ihren Eigenschaften und auch der Analyse nach das 2-Methoxy- resp. das 2-Aethoxy-Flavonol sein konnten.

Von der Vermuthung ausgehend, dass unter diesen Bedingungen die primär entstandenen Isonitrosoflavanone (II) unter Abspaltung von Hydroxylamin bereits in Flavonole übergeführt worden sind, suchten wir die Reaction zu modificiren, um die Isonitrosoflavanone in reinem Zustande zu fassen.

Es wurde bald gefunden, dass durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure auf eine warme, alkoholische Lösung des 2-Methoxy-flavanons in guter Ausbeute das gesuchte Isonitrosoproduct entsteht, welches sich dann durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in das 2-Methoxyflavonol überführen lässt.

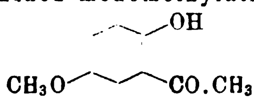
Das bisher nicht beschriebene 2-Methoxy-flavanon,



haben wir durch Paarung des Benzaldehyds mit dem Chinacetophenon-monomethyläther[1]) nach folgender Vorschrift dargestellt:

Eine lauwarme Lösung von 10 g Chinacetophenon-monomethyläther und 8.5 g Benzaldehyd in 100 ccm Alkohol wird mit 20 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich sehr

[1]) Der Chinacetophenon-monomethyläther,



wurde durch Methylirung des Chinacetophenons mittels Dimethylsulfat erhalten.

Zu einer siedenden, alkoholischen Lösung von Chinacetophenon (1 Mol.) setzt man Dimethylsulfat ($1^1/_2$ Mol.) und warme, 50-procentige Natronlauge $1^1/_2$ Mol.) hinzu. Es tritt eine heftige Reaction ein, die jedoch bald nachlässt. Nach einigem Stehen wird der Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf vertrieben, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum Wasserdampf eingeleitet. Es gehen hierbei Chinacetophenon-Monomethyläther und -Dimethyläther über, welche durch verdünnte Natronlauge scharf getrennt werden können.

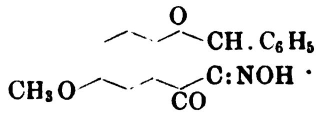
Der Chinacetophenon-monomethyläther krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Prismen, die bei 52° schmelzen.

$C_9H_{10}O_3$. Ber. C 65.06, H 6.02.
Gef. » 64.74, » 6.44.

bald dunkelroth und erstarrt, zumal nach einigem Rühren, zu einer halbfesten Masse. Man setzt nun viel Wasser hinzu, filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn wiederholt aus Alkohol um. Das 2-Methoxyflavanon krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 141—142° schmelzen. Seine verdünnte, alkoholische Lösung fluorescirt bläulich.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.42, » 5.76.

Isonitroso-2-methoxy-flavanon,



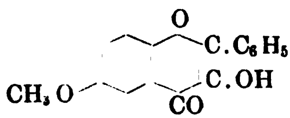
Zu einer warmen Lösung von 5 g 2-Methoxyflavanon in etwa 500 ccm Alkohol setzt man 5 g Amylnitrit und 75 ccm Salzsäure (1.19) abwechselnd in kleinen Mengen hinzu. Auf Zusatz von Wasser zu der erkalteten Lösung erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag, der mit verdünnter Natronlauge ausgezogen wird. Hierbei geht das Isonitroso-2-methoxyflavanon in Lösung, während auf dem Filter das unangegriffene 2-Methoxyflavanon zurückbleibt. Man säuert nun die alkalische Lösung mit Essigsäure an, filtrirt den ausgeschiedenen Niederschlag ab und krystallisirt ihn aus Benzol um.

Gelbe Nadeln, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{16}H_{13}NO_4$. Ber. C 67.84, H 4.59, N 4.95.
Gef. » 68.23, » 4.95, » 5.02.

Das Isonitroso-2-methoxyflavanon löst sich in Natronlauge mit gelber Farbe leicht auf; von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgenommen. Es färbt Thonerde- und Eisen-Beize nicht an, wohl aber einige von den Scheurer'schen Beizen; auf Kobaltbeize z. B. entstehen rothe, auf Uran-, Zink-, Cadmium-, Blei-, Wismuth-, Yttrium- und Thor-Beizen schöne, gelbe Färbungen[1]).

2-Methoxy-flavonol,



Löst man das Isonitroso-2-methoxyflavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und erhitzt zum Kochen, so entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin das 2-Methoxyflavonol,

[1]) Ganz ebenso verhalten sich beim Ausfärben auch die in den folgenden Mittheilungen beschriebenen Isonitrosoflavanone mit einem Hydrochinonreste.

welches aus Alkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 204—205° krystallisirt.

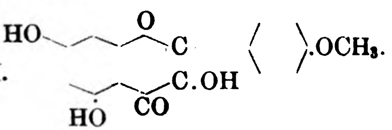
$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 72.07, » 4.85.

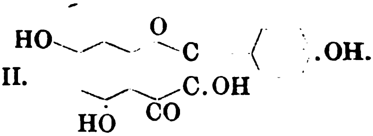
Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle gelb, die Lösung erscheint grünlich-gelb und zeigt eine schwache grünliche Fluorescenz.

Das 2-Methoxyflavonol besitzt zwei sehr bemerkenswerthe Eigenschaften:

1. Es liefert mit Natronlauge ein schwer lösliches, gelb gefärbtes Natriumsalz, verhält sich also ähnlich den 1-Oxyflavonen, welche gleichfalls das Hydroxyl in *o*-Stellung zu der Carbonylgruppe enthalten; es unterscheidet sich aber von diesen dadurch, dass es mittels Methyljodid und Kalihydrat unter gewöhnlichen Bedingungen methylirbar ist.

2. Es färbt gebeizte Baumwolle an und zwar genau so wie das Kämpferid (I) und das Kämpferol (II),

I.


II.


Auf Thonerdebeize werden nicht allzu kräftige, aber doch schön gelbe Färbungen erzielt, Eisenbeize hingegen wird nur unbedeutend, schwach braun angefärbt. Wir möchten die färbenden Eigenschaften dieser drei Verbindungen auf die Anwesenheit der Atomgruppirung CO.C(OH) zurückführen, also derselben Atomgruppirung, die auch in den Oxychinonen vorhanden und als schwache tinctogene Gruppe von dem Einen von uns [1]) im Jahre 1889 signalisirt worden ist.

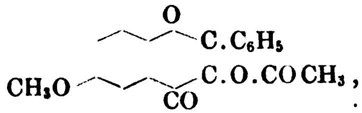
Spaltung des 2-Methoxy-flavonols durch Kalihydrat.

Beim Eintragen der fein pulverisirten Substanz in warme Kalilauge (1:1) entsteht das schwer lösliche 2-Methoxyflavonolkalium, welches auch bei längerem Kochen unangegriffen bleibt. Concentrirt man jedoch die Kalilauge durch Eindampfen, so tritt eine Spaltung der Verbindung ein in Hydrochinon und Benzoësäure. Das Auftreten dieser Spaltungsproducte zeigt an, dass die im 2-Methoxyflavonol enthaltene freie Hydroxylgruppe sich weder im Hydrochinonkerne, noch im Benzoësäurereste befinden kann. Es bleibt somit für dieses Hydroxyl nur die α-Stellung im γ-Pyronkerne übrig, d. h. die von

[1]) Kostanecki, diese Berichte 22, 1354 [1889].

uns zur Spaltung benutzte Verbindung ist thatsächlich als ein Flavonolderivat zu betrachten.

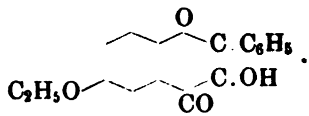
Das Acetyl-2-methoxy-flavonol,



wurde durch kurzes Kochen des 2-Methoxyflavonols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol in dicken, rein weissen Nadeln vom Schmp. 164—166°.

$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69.67, H 4.51.
Gef. » 69.63, » 4.73.

2-Aethoxy-flavonol,



Wir haben diese Verbindung, wie bereits oben erwähnt, durch längeres Stehenlassen einer Lösung des 2-Aethoxyflavanons [1]) in Eisessig, die mit Amylnitrit und Salzsäure versetzt war, erhalten. Es schieden sich nach etwa 24 Stunden Kryställchen ab, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Spiesse vom Schmp. 177—178° bildeten.

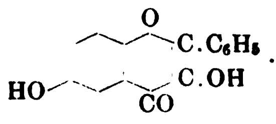
$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, N 4.96.
Gef. » 72.57, » 5.28.

Acetyl-2-äthoxy-flavonol, $C_{17}H_{13}O_3.O.COCH_3$.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 133—134° schmelzen.

$C_{19}H_{16}O_5$. Ber. C 70.37, H 4.93.
Gef. » 70.22, » 5.12.

2 Oxy-flavonol,



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2-Methoxyflavonol entmethyliren. Nach dem Eingiessen des Reactionsgemisches in Natriumbisulfitlösung wird der erhaltene Niederschlag acetylirt, das Acetylproduct aus Alkohol umkrystallisirt und alsdann durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

Das 2-Oxyflavonol krystallisirt aus 50-procentigem Alkohol in fast farblosen Nadeln, die bei 233—234° schmelzen. In Natronlauge

[1]) Kostanecki, Levi und Tambor, diese Berichte 32, 330 [1899].

ist es mit grünlich-gelber Farbe leicht löslich. Gebeizte Baumwolle färbt es ebenso an wie das 2-Methoxy- und das 2-Aethoxy-Flavonol. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen grünlich-gelb, die Lösung erscheint fast farblos und zeigt eine sehr schwache, grünliche Fluorescenz.

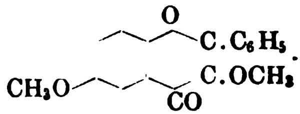
$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 71.17, » 4.17.

Acetyl-2-acetoxy-flavonol, $C_{15}H_8O_2(O.COCH_3)_2$.

Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, die bei 195—196° schmelzen.

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.57, » 4.38.

2-Methoxy-flavonol-methyläther,



Suspendirt man das fein pulverisirte 2-Methoxyflavonol in Methylalkohol, setzt Kalihydrat und Methyljodid hinzu und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so erhält man nach dem Abdampfen des Alkohols eine krystallinische Masse, die aus einem Gemisch von 2-Methoxyflavonolmethyläther und unangegriffenem 2-Methoxyflavonol besteht. Die Trennung der beiden Verbindungen geschieht durch Krystallisation aus Alkohol, in welchem der 2-Methoxyflavonolmethyläther leichter löslich ist. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren bildet dieser Aether prachtvolle, weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 128—129° schmelzen.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.
Gef. » 72.20, » 5.17.

Zum Schluss möchten wir betonen, dass das in dieser Mittheilung beschriebene 2-Oxyflavonol das erste synthetisch dargestellte γ-Pyronolderivat ist. Wegen der grossen Wichtigkeit, welche die γ-Pyronole für die Pflanzenchemie besitzen, soll versucht werden, die gefundene Darstellungsmethode auf möglichst breite Basis zu stellen.

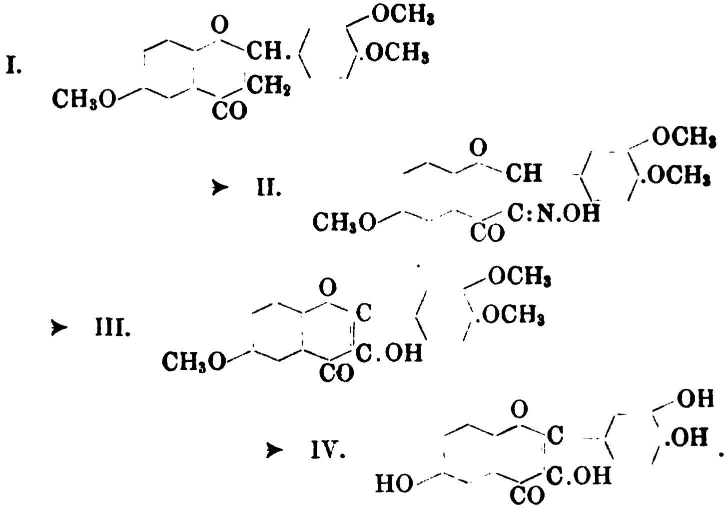
Bern, Universitäts-Laboratorium.

117. St. v. Kostanecki und S. Kugler: Synthese eines Isomeren des Fisetins.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Im Hinblick darauf, dass einige Oxyflavonole mit dem Protocatechusäurereste als gelbe Farbstoffe in den Pflanzen vorkommen, erschien es uns erwünscht, die Synthese des 2.3'.4'-Trioxyflavonols auszuführen, welches gleichfalls diesen Säurerest enthält.

Veratrumaldehyd wurde mit Chinacetophenon-monomethyläther bei Gegenwart von starker Natronlauge condensirt und das entstandene 2.3'.4'-Trimethoxyflavanon (I) mit Amylnitrit und Salzsäure behandelt. Das so erhaltene Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxyflavanon (II) ergab beim Kochen mit Säuren das 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol (III), welches durch Entmethyliren in das 2.3'.4'-Trioxyflavonol (IV) übergeführt wurde.



Das 2.3'.4'-Trioxyflavonol ist isomer mit dem Fisetin, welch Letzteres das 3.3'.4'-Trioxyflavonol ist und somit nur eine von den vorhandenen Hydroxylgruppen an einer anderen Stelle enthält.

2.3'.4'-Trimethoxyflavanon (Formel I).

10 g Chinacetophenon-monomethyläther und 10 g Veratrumaldehyd werden in 100 ccm Alkohol gelöst, und man trägt in die auf 30—35° erwärmte Lösung 20 g 50-procentiger Natronlauge ein. Die Flüssigkeit färbt sich sehr bald dunkelroth und erstarrt nach einigem Schütteln zu einer halbfesten Masse, welche nach vollständigem Erkalten mit 2—3 L Wasser versetzt wird. Der ausgeschiedene, orange ge-

färbte Niederschlag wird alsdann so lange aus Alkohol umkrystallisirt, bis man das 2.3'.4'-Trimethoxyflavanon in weissen Spiessen vom Schmp. 175—176° erhält.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.78, » 5.94.

Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxy-flavanon (Formel II).

Die Nitrosirung des 2.3'.4'-Trimethoxyflavanons (2 g) geschieht durch Versetzen seiner kochenden alkoholischen Lösung mit Amylnitrit (4 g) und Salzsäure (30 g). Das mit Wasser ausgefällte Product wird mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei das Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxyflavanon in Lösung geht, während das unangegriffene 2.3'.4'-Trimethoxyflavanon auf dem Filter zurückbleibt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhält man einen gelb gefärbten Niederschlag, der aus Benzol in gelben Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen unter Zersetzung bei 168°.

$C_{18}H_{17}NO_6$. Ber. C 62.97, H 4.95, N 4.08.
Gef. » 63.20, » 5.25, » 4.36.

2.3'.4'-Trimethoxy-flavonol (Formel III).

Durch Kochen des in Eisessig gelösten Isonitroso-2.3'.4'-trimethoxyflavanons mit 10-procentiger Schwefelsäure entsteht unter Abspaltung von Hydroxylamin das 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol, welches aus Alkohol in feinen, schwach gelben Nadeln vom Schmp. 189—190° krystallisirt.

$C_{18}H_{16}O_6$. Ber. C 65.85, H 4.87.
Gef. » 66.11, » 5.00.

Das 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol färbt gebeizte Baumwolle an, indem auf Thonerdebeize schöne, gelbe Färbungen entstehen. Seine alkoholische Lösung fluorescirt grünlich. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und schwach grünlicher Fluorescenz auf. In wässrigen Alkalien ist es unlöslich, liefert aber ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt.

Das Acetyl-2.3'.4'-trimethoxy-flavonol,

$$CH_3O(2).C_6H_3 \begin{array}{l} O \\ \diagdown C(1).C_6H_3(\overset{3.4}{OCH_3})_2 \\ \diagup C.O.COCH_3 \\ CO \end{array},$$

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, zu Rosetten gruppirten, kleinen Nädelchen, die bei 140—141° schmelzen.

$C_{20}H_{18}O_7$. Ber. C 64.86, H 4.86.
Gef. » 64.55, » 5.13.

2.3'.4'-Trioxy-flavonol (Formel IV).

Trägt man das fein pulverisirte 2.3'.4'-Trimethoxyflavonol in warme Jodwasserstoffsäure ein, so geht die Substanz in Lösung, und nach einigem Kochen scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag ab. Behufs vollständiger Entmethylirung erhitzt man das Reactionsgemisch noch einige Zeit, trägt es alsdann in Natriumbisulfitlösung ein und acetylirt den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem, essigsaurem Natrium. Das entstandene Acetyl-2.3'.4'-triacetoxyflavonol wird aus viel Alkohol oder aus Eisessig-Alkohol umkrystallisirt und alsdann durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

Das 2.3'.4'-Trioxyflavonol ist in Alkohol ziemlich schwer löslich. Nach dem Einengen der alkoholischen Lösung, welche grünlich fluorescirt, krystallisirt es in gelben, feinen Nadeln, die bei 335° unter Zersetzung schmelzen. In Natronlauge löst es sich mit rothgelber Farbe auf; beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen orange und ergeben eine gelb gefärbte Lösung, welche eine schwache, grünliche Fluorescenz besitzt. Es zieht kräftig auf gebeizte Baumwolle, indem es Thonerdebeize orangegelb, Eisenbeize olivbraun anfärbt.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 62.96, » 3.75.

Acetyl-2.3'.4'-triacetoxy-flavonol,

$$CH_3CO.O(2).C_6H_3 \begin{cases} \overset{O}{} \diagdown C(1)C_6H_3(O.\overset{3.4}{COCH_3})_2 \\ \diagup C.O.COCH_3 \\ CO \end{cases}.$$

Weisse Nadeln, die bei 197—198° schmelzen. Schwer löslich in Alkohol.

$C_{23}H_{18}O_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.
Gef. » 60.48, » 4.09.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

118. St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani: Synthese des 2.4'-Dioxy-flavonols.

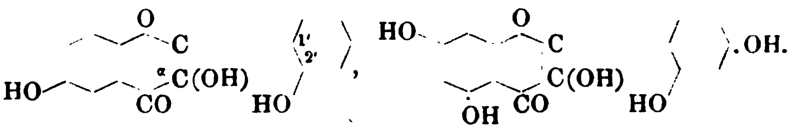
(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Im Anschluss an die beiden vorstehenden Mittheilungen haben wir die Synthesen des 2.2'-, des 2.3'- und des 2.4'-Dioxyflavonols in Angriff genommen, um mit Hülfe dieser Verbindungen eine für die Theorie der beizenziehenden Farbstoffe ziemlich wichtige Frage zu beantworten.

Wir wollen nämlich feststellen, ob die drei genannten Dioxyflavonole in Folge der Anwesenheit der tinctogenen Gruppe CO.C(OH) alle drei gebeizte Baumwolle gleich stark anfärben, oder ob das 2.2'-Dioxyflavonol (I) wegen einer Art von Peristellung zweier Hydroxylgruppen (α und 2') ein besonders kräftiger Beizenfarbstoff ist.

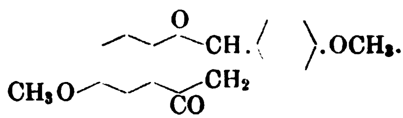
Die Entscheidung dieser Frage wird auch für die Erklärung des Färbevermögens des Morins von Bedeutung sein. Möglicherweise verdankt das Morin, dessen Formel[1]) wir nach dem Schema II schreiben wollen, seine Fähigkeit, Beizen anzufärben, einerseits der tinctogenen Gruppe CO.C(OH), andererseits der Anwesenheit zweier periständigen Hydroxylgruppen.

I. II.



Die Synthesen des 2.2'- und des 2.3'-Dioxyflavonols sind noch im Gange; in der heutigen Mittheilung referiren wir über das 2.4'-Dioxyflavonol, welches sich aus dem 2.4'-Dimethoxyflavanon nach der von Kostanecki und Lampe angegebenen Methode leicht gewinnen liess.

2.4'-Dimethoxy-flavanon,



Versetzt man eine auf 35° erwärmte Lösung von 10 g Chinacetophenonmonomethyläther und 7.6 g Anisaldehyd in 80 ccm Alkohol mit 40 g 50-procentiger, heisser Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit roth und erstarrt nach einiger Zeit zu einer rothgefärbten, halbfesten Masse. Man setzt nun Wasser hinzu, filtrirt den orangeroth gefärbten Niederschlag ab und reinigt ihn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

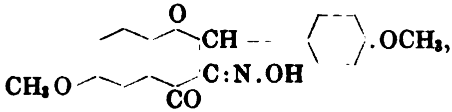
Das 2.4'-Dimethoxyflavanon ist in ganz reinem Zustande weiss und zeigt in alkoholischer Lösung bläuliche Fluorescenz. Es krystallisirt in langen, gut ausgebildeten Nadeln, die bei 160° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.47, » 5.76.

[1]) H. Bablich und A. G. Perkin, Journ. chem. Soc. 69, 797 [1896].

Das

Isonitroso-2.4'-dimethoxy-flavanon,

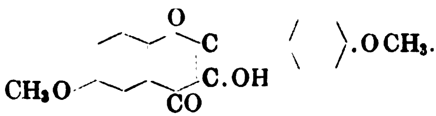


bildet sich beim Zusatz von Amylnitrit (4 g) und Salzsäure (30 g) zu einer heissen, alkoholischen Lösung von 2.4'-Dimethoxyflavanon (2 g). Es wird durch Lösen in verdünnter Natronlauge von dem unangegriffenen 2.4'-Dimethoxyflavanon befreit, alsdann durch Essigsäure ausgefällt und aus Benzol umkrystallisirt.

Gelbe Nadeln, die bei 157—158° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{17}H_{15}NO_5$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.87.

2.4'-Dimethoxy-flavonol,



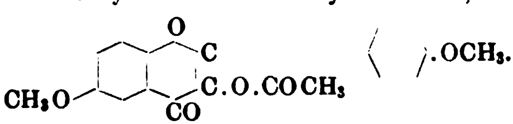
Die Ueberführung des Isonitroso-2.4'-Dimethoxyflavanons in das 2.4'-Dimethoxyflavonol erfolgt durch Kochen seiner essigsauren Lösung mit 10-procentiger Schwefelsäure.

Das erhaltene Product ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt in schwach gelben Nadeln, die bei 184—185° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiver, hellgrüner Fluorescenz aufgenommen werden.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.
Gef. » 68.32, » 4.73.

In kalter Natronlauge ist das 2.4'-Dimethoxyflavonol unlöslich; beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelb gefärbtes, sehr schwer lösliches Natriumsalz. Thonerdebeize färbt es nicht allzu kräftig, aber doch schön hellgelb an.

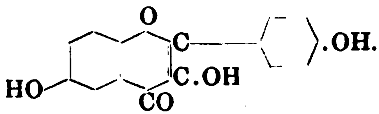
Acetyl-2.4'-dimethoxy-flavonol,



Prachtvolle, weisse, seideglänzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmp. 131—132°.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.
Gef. » 67.09, » 4.80.

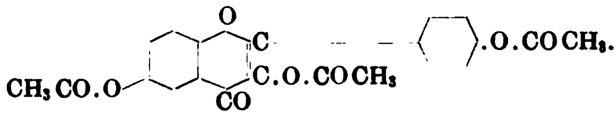
2.4'-Dioxy-flavonol,



Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2.4'-Dimethoxyflavonol vollständig entmethyliren und liefert das 2.4'-Dioxyflavonol, welches in Alkohol schwer löslich ist und aus der eingeengten alkoholischen Lösung in hellgelben Nadeln vom Schmp. 340° (unter Zersetzung) krystallisirt. Es löst sich leicht in Natronlauge mit grünlichgelber Farbe auf und die erhaltene Lösung besitzt ziemlich starke grünliche Fluorescenz. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe und intensiver, hellgrüner Fluorescenz aufgenommen. Gegen gebeizte Baumwolle verhält es sich ähnlich wie sein oben beschriebener Dimethyläther. Es färbt Thonerdebeize hellgelb, Eisenbeize schwach braun an.

$C_{15}H_{10}O_5$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.36, » 3.88.

Acetyl-2.4'-diacetoxy-flavonol,



Lange, weisse, zu Rosetten gruppirte Nadeln (aus Alkohol), die bei 169° schmelzen.

$C_{21}H_{16}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.
Gef. » 63.89, » 4.27.

Bern, Universitätslaboratorium.

119. St. v. Kostanecki, V. Lampe und J. Tambor: Synthese des Fisetins.

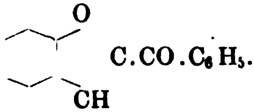
(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

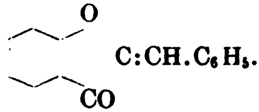
Bei dem systematischen Ausbau der Flavongruppe stiessen wir mit jedem Schritt auf Schwierigkeiten in der Darstellung der wichtigsten Glieder dieser Reihe.

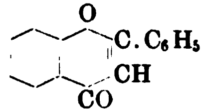
Wir erinnern daran, dass von den nach der Formel $C_{15}H_{10}O_2$ zusammengesetzten Verbindungen zuerst das α-Cumarylphenylketon[1]) (I)

[1]) Kostanecki und Tambor, diese Berichte 29, 237 [1896]; Rap, Gazz. chim. Ital. 25, II, 285; diese Berichte 29, R. 290 [1896].

und das Benzalcumaranon[1]) (II) erhalten worden sind; erst später gelang die Synthese des Flavons[2]) (III):

I. 

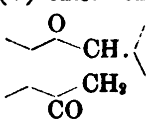
II. 

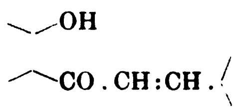
III. 

Mittels der in den Jahren 1898 und 1899 aufgefundenen Methoden[3]) konnten wir zahlreiche Oxyflavone darstellen, jedoch nicht solche, welche wegen ihres Vorkommens in der Natur ein besonderes Interesse beanspruchten, wie das Chrysin, das Apigenin und das Luteolin. Für die Synthese dieser drei Farbstoffe musste ein ganz anderer Weg eingeschlagen werden[4]).

In ganz ähnlicher Weise entzogen sich bisher auch die als Oxyflavonole erkannten gelben Pflanzenfarbstoffe der Synthese, so das Fisetin, das Galangin, das Kämpferol, das Quercetin, das Morin und das Myricetin.

In den vorstehenden Mittheilungen ist eine Methode geschildert, welche gestattet, die Flavanone in Flavonole überzuführen. Diese Methode liess sich nun zwar sehr wohl für die Darstellung von Oxyflavonolen mit einem Hydrochinon- resp. Pyrogallol-Kerne verwenden, da bei der Paarung von Chinacetophenon-monomethyläther und Gallacetophenon-dimethyläther mit aromatischen Aldehyden Flavanone erhalten worden sind. Zur Synthese der oben aufgezählten natürlichen Farbstoffe hingegen, die alle einen Resorcin- oder einen Phloroglucin-Kern enthalten, konnten wir sie nicht direct benutzen, da bei der Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Resacetophenon-monoäthyläther resp. Phloracetophenon-dimethyläther bei Gegenwart von Natronlauge statt der Flavanone (IV) die mit diesen isomeren *o*-Oxychalkone (V) entstehen:

IV. 

V. 

[1]) **Friedländer** und **Neudörfer**, diese Berichte **30**, 1077 [1897]; **Kesselkaul** und **Kostanecki**, diese Berichte **29**, 1887 [1896].

[2]) **Feuerstein** und **Kostanecki**, diese Berichte **31**, 1757 [1898].

[3]) **Emilewicz** und **Kostanecki**, diese Berichte **31**, 696 [1898]; **Kostanecki**, **Levi** und **Tambor**, diese Berichte **32**, 326 [1899].

[4]) **Emilewicz**, **Kostanecki**, **Tambor**, diese Berichte **32**, 2448 [1899].

Durch diesen Sachverhalt wurden wir in unseren Untersuchungen lange aufgehalten. Es mussten erst die Flavanone mit einem Resorcin- resp. Phloroglucin-Kerne, nach welchen wir schon früher wiederholt gesucht hatten, zugänglich gemacht werden. Da es nicht unmöglich erschien, dass der Resacetophenon-monoäthyläther resp. der Phloracetophenon-dimethyläther sich unter anderen Bedingungen mit aromatischen Aldehyden zu Flavanonen paaren lassen würden, so haben Herstein und Kostanecki[1]) im Jahre 1900 zahlreiche Versuche angestellt, um die Copulationsbedingungen in dem gewünschten Sinne ausfindig zu machen. Es gelang ihnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung von Resacetophenon-monoäthyläther und Benzaldehyd ein neues Condensationsproduct zu erhalten, das sich jedoch bei näherer Untersuchung nicht als das gewünschte Flavanon, sondern als der Benzal-di-Resacetophenon-monoäthyläther,

$$C_6H_5.CH\left(CH_2.CO\,(1).C_6H_3<\begin{matrix}(2)\,OH\\(4)\,OC_2H_5\end{matrix}\right)_2,$$

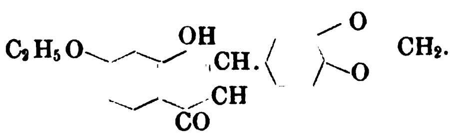
erwies.

Bald darauf haben Kostanecki und Różycki[2]) einer Angabe von Claisen[3]) folgend, nach welcher Verbindungen von dem Typus VI durch blosses Erhitzen in Verbindungen von dem Typus VII übergehen, mit dem aus Resacetophenon-monoäthyläther und Piperonal

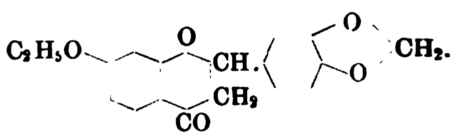
$$\text{VI.}\quad CO<\begin{matrix}CH:CH.R\\CH_2.CO.COOC_2H_5\end{matrix}, \qquad \text{VII.}\quad CO\begin{matrix}CH_2.CH.R\\>O\\CH:C.COOC_2H_5\end{matrix},$$

dargestellten Chalkon (VIII) mannigfache Versuche angestellt, ohne die Umlagerung in das 3-Aethoxy-3'.4'-methylendioxy-flavanon (IX) bewerkstelligen zu können.

VIII.



IX.



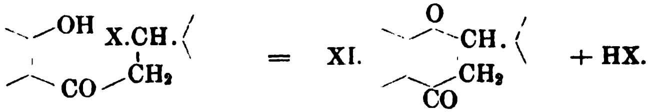
Bei der Wiederaufnahme dieses Problems suchten wir Additionsproducte der *o*-Oxychalkone vom Typus X darzustellen und dieselben

---

[1]) Diese Berichte 33, 1481 [1900]. [2]) Diese Berichte 34, 3723 [1901].
[3]) Diese Berichte 24, 116 [1891].

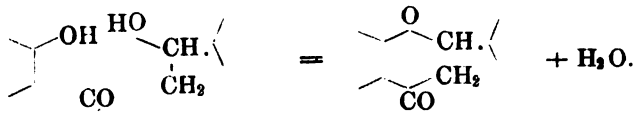
durch Abspaltung des addirten Körpers unter Ringschliessung in Flavanone (XI) überzuführen.

X. = XI. + HX.



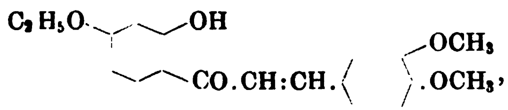
Die Versuche haben gezeigt, dass die *o*-Oxychalkone durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren in farblose Verbindungen, vermuthlich die Körper von der Formel XII, verwandelt werden, die durch Kochen mit absolutem Alkohol Flavanone ergeben.

XII. = + H_2O.



Durch die Auffindung dieser Reaction wird die von Kostanecki und Lampe angegebene Darstellungsmethode der Oxyflavonole für den weiteren Ausbau der Flavongruppe von Wichtigkeit. Es sind bereits zahlreiche Arbeiten im Gange, welche die Gewinnung von verschiedenen Flavanonen aus den *o*-Oxychalkonen und ihre Ueberführung in die entsprechenden Flavonole zum Gegenstande haben. Nach den bisherigen Ergebnissen haben wir keinen Grund zu zweifeln, dass sich nun die Oxyflavonole ganz allgemein darstellen lassen werden, und dass uns auch die Synthese aller hierher gehörenden gelben Pflanzenfarbstoffe gelingen wird.

Um unseren Vorrath an Phloracetophenon-dimethyläther zu schonen, haben wir die aus dem Resacetophenon-monoäthyläther dargestellten *o*-Oxychalkone zuerst in Arbeit genommen. Es war vorauszusehen, dass das von Kostanecki und Róžycki[1]) dargestellte 2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxy-chalkon,



zu dem Fisetin führen musste, welches wir seinerseits als das 3.3'.4'-Trioxyflavonol angesprochen hatten[2]).

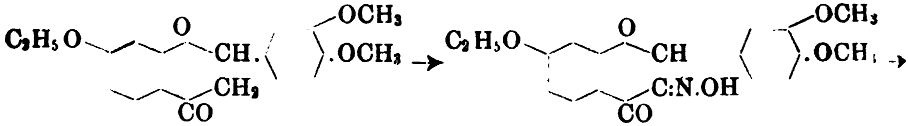
Das aus dem 2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxy-chalkon dargestellte 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon (XIII) liefert beim Nitrosiren

[1]) Diese Berichte 32, 2257 [1899].

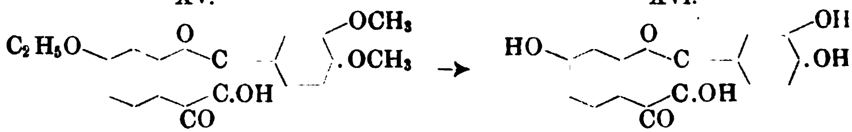
[2]) Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893]; E. König, Dissertation, Bern, 1894; H. Bablich, Dissertation, Bern, 1894; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895].

das Isonitroso-3-äthoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon (XIV), welches durch Kochen mit Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin in das 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavonol (XV) übergeht. Durch Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich die letztere Verbindung vollständig entalkyliren, und es resultirt das 3.3'.4'-Trioxyflavonol (XVI), welches in der That mit dem Farbstoff des Rhus cotinus identisch ist.

XIII. XIV.



XV. XVI.



3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon (Formel XIII).

Eine mit 10-procentiger Schwefelsäure versetzte alkoholische Lösung des 2'-Oxy-4'-äthoxy-3.4-dimethoxy-chalkons wird 24 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten auskrystallisirte Product besteht aus unverändertem Chalkon und einer farblosen Verbindung, welche in verdünntem Alkohol leichter löslich ist als das Chalkon. Durch vorsichtiges Auslaugen mit 60-procentigem Alkohol trennt man sie von der Hauptmenge des Chalkons, löst sie alsdann in absolutem Alkohol und erhitzt diese Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Das hierdurch entstandene 3-äthoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon wird von dem immer noch beigemengten Chalkon durch fractionirte Krystallisation befreit. In völlig reinem Zustande krystallisirt es aus Alkohol in farblosen, flachen Prismen vom Schmp. 110°, welche von alkoholischem Kali mit orangegelber Farbe aufgenommen werden. Die Lösungsfarbe in concentrirter Schwefelsäure ist orange.

$C_{19}H_{20}O_5$. Ber. C 69.51, H 6.10.
Gef. » 69.31, » 6.46.

Isonitroso-3-äthoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon (Formel XIV).

Durch Versetzen einer siedenden, alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Flavanons (2 g) mit Amylnitrit (4 g) und starker Salzsäure (25 ccm) erhält man glatt das Isonitroso-3-äthoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon. Das durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure gereinigte Product ist für die weitere Ver-

arbeitung rein genug. Zur Analyse wurde es aus viel Benzol umkrystallisirt.

Sehr schwach gelbliche, fast farblose Nadeln, die bei 175—176° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{19}H_{19}NO_6$. Ber. N 3.92. Gef. N 4.30.

Das Isonitroso-3-äthoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon ist in verdünnter Natronlauge mit hellgelber Farbe leicht löslich. Es färbt einige von den Scheurer'schen Beizen an, aber schwächer als diejenigen Isonitrosoflavanone, welche einen Hydrochinonrest enthalten. Auf Kobaltbeize werden orange, auf Uran-, Zink- und Blei-Beizen nur schwache, hellgelbe Färbungen erzielt. Thonerde- und Eisen-Beize färbt es nicht an. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelroth und geben mit gelblichrother Farbe in Lösung.

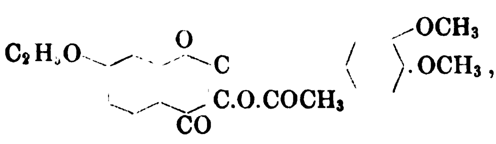
3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavonol (Formel XV).

Löst man das Isonitroso-3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und kocht, so scheidet sich das 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavonol in hellgelben Krystallen aus. Dieselben werden abfiltrirt und aus viel Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so hellgelbe, glänzende, breite Nadeln, welche bei 193—194° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.66, H 5.26.
Gef. » 66.71, » 5.38.

Das 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavonol ist in kalter, verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Erwärmen entsteht ein gelb gefärbtes, schwer lösliches Natriumsalz. Es färbt Thonerdebeize an, indem hellgelbe Färbungen entstehen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe und schwacher, grünlicher Fluorescenz auf.

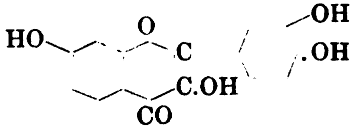
Das Acetyl-3-äthoxy-3'.4'-dimethoxy-flavonol,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 162—163° schmelzen.

$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 65.62, H 5.21.
Gef. » 65.53, » 5.26.

Fisetin (3.3'.4'-Trioxy-flavonol),



+ H_2O.

Das 3-Aethoxy-3'.4'-dimethoxy-flavonol lässt sich durch längeres Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure vollständig entmethyliren. Der nach dem Eingiessen in Natriumbisulfitlösung erhaltene Niederschlag wurde in Alkohol gelöst und die eingeengte alkoholische Lösung mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt. Es schieden sich blassgelbe Nädelchen aus, die bei 330° unter Zersetzung schmolzen. Zur Analyse wurden sie bei 110° getrocknet.

$C_{15}H_{10}O_6$. Ber. C 62.93, H 3.49.
Gef. » 62.79, » 3.55.

Die Eigenschaften des 3.3'.4'-Trioxyflavonols stimmen bis auf den Schmelzpunkt mit denjenigen überein, welche J. Schmid[1]) für das natürliche Fisetin festgestellt hat. Ueber den Schmelzpunkt des Fisetins hat sich nämlich Schmid folgendermaassen geäussert: »Die Krystalle verlieren ihr Krystallwasser durch anhaltendes Erhitzen auf 110°, fangen weiter erhitzt bei 270° an sich zu bräunen und schmelzen noch nicht bei 360°.«

Herzig[2]) hat in seinen Arbeiten über das Fisetin weder den Schmelzpunkt des als Ausgangsmaterial verwendeten noch des regenerirten Fisetins angegeben.

Unter diesen Umständen und überdies aus dem Grunde, dass wir das von Schmid benutzte Rohmaterial nicht mehr erhalten konnten, hätte sich die sichere Identificirung des 3.3'.4'-Trioxyflavonols mit dem natürlichen Fisetin schwierig gestaltet, wenn Hr. Prof. Lunge, in dessen Laboratorium die Untersuchung Schmid's ausgeführt worden ist, nicht die Liebenswürdigkeit gehabt hätte, uns Schmid's Originalpräparate zur Verfügung zu stellen. Durch die Untersuchung dieser Präparate haben wir uns davon überzeugt, dass Schmid das Fisetin in vorzüglicher Reinheit isolirt hatte. Sowohl sein Fisetin, »aus dem Acetylproduct regenerirt«, als auch sein Fisetin »aus Essigsäure krystallisirt und getrocknet« zersetzten sich genau so wie unser 3.3'.4'-Trioxyflavonol bei 330°. Wir haben noch das »Acetylfisetin« Schmid's durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure verseift, das hierdurch zurückgewonnene Fisetin schmolz wiederum unter Zersetzung bei 330°. Wir können uns die Angabe Schmid's nur so erklären,

[1]) Diese Berichte 19, 1734 [1886].
[2]) Monatsh. für Chem. 12, 177 [1891] und 14, 38 [1893].

dass in Folge sehr langsamen Erhitzens die Substanz sich allmählich zersetzte und zum Theil verkohlte.

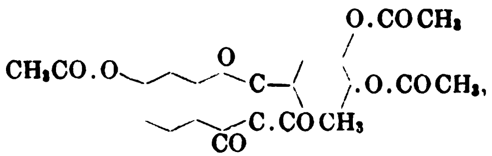
Der von Schmid gegebenen Charakteristik des Fisetins möchten wir hinzufügen, dass die Kryställchen beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure orange gefärbt werden, die Schwefelsäurelösung erscheint gelb gefärbt und zeigt eine schwache, grünliche Fluorescenz. Ferner sei bemerkt, dass das Fisetin aus verdünntem Alkohol mit einem Molekül Krystallwasser krystallisirt.

$C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. Ber. C 59.21, H 3.94.
Gef. » 59.07, » 4.11.

$C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$. Ber. H_2O 5.92. Gef. H_2O 6.25.

Schliesslich möchten wir erwähnen, dass das Fisetin die Thonerdebeize anders anfärbt als das Luteolin, das Quercetin, das Rhamnetin und das Morin. Man kann allerdings ein reines Gelb auf Thonerdebeize bei kurzem Ausfärben erhalten, bei längerem Ausfärben werden aber orangegelbe Färbungen erzielt.

Das Acetyl-3.3'.4'-triacetoxy-flavonol (Tetraacetyl-fisetin),



wurde durch kurzes Kochen des 3.3'.4'-Trioxyflavonols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es erwies sich sehr schwer löslich in Alkohol, krystallisirte aus diesem Lösungsmittel in weissen Nädelchen und besass den richtigen Schmp. 200—201° (Schmid 200—201°, Herzig 196—199°).

$C_{23}H_{18}O_{10}$. Ber. C 60.79, H 3.96.
Gef. » 60.74, » 4.17.

Das »Acetylfisetin« Schmid's schmolz gleichzeitig mit unserem Acetyl-3.3'.4'-triacetoxy-flavonol, ein Gemisch beider Präparate schmolz bei 200—201°.

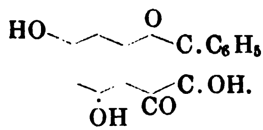
Bern, Universitätslaboratorium.

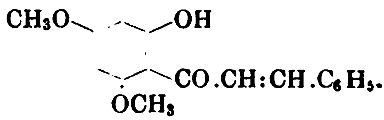
120. St. v. Kostanecki und J. Tambor: Versuche zur Synthese gelber Pflanzenfarbstoffe.

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

In den vier vorstehenden Mittheilungen sind die Methoden beschrieben, welche es gestatten, die *o*-Oxychalkone in Flavonole überzuführen. Da an der Allgemeinheit der gefundenen Reactionen kaum zu zweifeln ist, so mögen hier diejenigen *o*-Oxychalkone besprochen werden, welche voraussichtlich zur Synthese des Galangins, des Kämpferols, des Quercetins und des Morins führen werden.

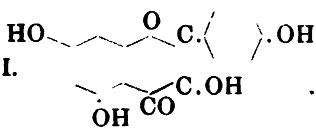
Dasjenige *o*-Oxychalkon, welches das Galangin (I)[1]) ergeben dürfte, — nämlich das 2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-chalkon (II) — haben wir bereits vor vier Jahren beschrieben[2]).

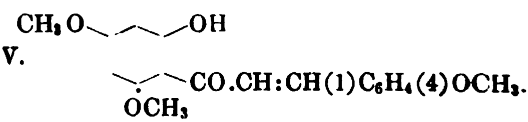
I. 

II. 

Das zugehörige Flavanon soll nun ausführlich studirt werden. Wir beabsichtigen, es nicht nur in das Galangin, sondern auch in das Chrysin überzuführen, da alle Flavanone sich nach der Methode von Kostanecki, Levi und Tambor[3]) in die entsprechenden Flavone umwandeln lassen. Es ist somit eine zweite, von der früheren völlig verschiedene Synthese des Chrysins zu gewärtigen.

Auch das 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon (Formel IV), aus welchem wir sowohl das Kämpferol (III)[4]), als auch das Apigenin erwarten, haben wir vor drei Jahren zusammen mit Hrn. H. Oenicke[5]) dargestellt, jedoch bisher an dieser Stelle nicht beschrieben.

III. 

IV. 

Zu seiner Darstellung werden 5 g Phloracetophenon-dimethyläther und 3 g Anisaldehyd in 50 g Alkohol gelöst und die warme Lösung alsdann mit 10 g 50-procentiger Natronlauge versetzt. Nach einigem

[1]) Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895]; Kostanecki und Różycki, diese Berichte 34, 3724 [1901].

[2]) Diese Berichte 32, 2260 [1899]. [3]) Diese Berichte 32, 326 [1899].

[4]) Gordin und Kostanecki, diese Berichte 34, 3723 [1901]; vergl. Gordin, Inauguraldissertation, Bern 1897.

[5]) Inauguraldissertation, Bern 1901.

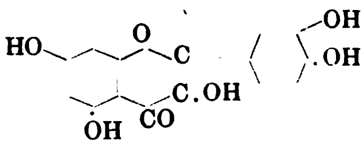
Stehen an einem warmen Orte erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einer festen, intensiv gelben Masse, welche aus dem schwer löslichen Natriumsalze des 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkons besteht. Man trägt nun den Kolbeninhalt in verdünnte Salzsäure ein, presst den erhaltenen Niederschlag auf porösem Thon ab und krystallisirt ihn aus Alkohol um. Gelbe Nädelchen vom Schmp. 113°, die beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt werden, während die Schwefelsäurelösung orange gefärbt erscheint.

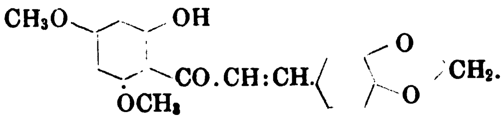
$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.79, H 5.73.
Gef. » 68.69, » 5.93.

Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsauren Natrium lässt sich das 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon acetyliren. Die entstandene Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in sehr schwach gelblich gefärbten Blättchen, die bei 120° schmelzen.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.42, H 5.61.
Gef. » 67.66, » 5.87.

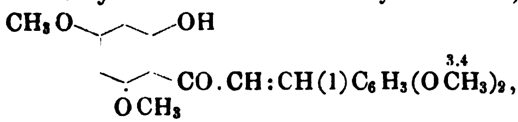
Zum Quercetin (V)[1]) und auch zum Luteolin könnte man vielleicht von dem 2'-Oxy-4'.6'-dimethoxy-3.4-methylendioxy-chalkon (VI) gelangen, welches wir gleichfalls vor vier Jahren beschrieben haben.

V.


VI.


Da wir aber bei der Synthese des Luteolins mit der Entmethylirung seines Methylenäthers Schwierigkeiten hatten[2]), so zogen wir vor, das

2'-Oxy-4'.6'.3.4-tetramethoxy-chalkon,



in Arbeit zu nehmen, welches sich durch Paarung des Veratrumaldehyds mit Phloracetophenondimethyläther leicht erhalten lässt. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen, die bei 157° schmelzen.

---

[1]) Kostanecki, diese Berichte 26, 2901 [1893]; E. König, Inauguraldissertation, Bern 1894; H. Bablich, Inauguraldissertation, Bern 1894; Kostanecki und Tambor, diese Berichte 28, 2302 [1895].

[2]) Kostanecki, Tambor und Różycki, diese Berichte 33, 3410 [1900].

$C_{19}H_{20}O_6$. Ber. C 66.28, H 5.81.
Gef. » 66.41, » 6.12.

Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelroth und ergeben eine rothorange gefärbte Lösung.

Die Acetylverbindung des 2'-Oxy-4'.6'.3.4-tetramethoxy-chalkons krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelben Nadeln, die bei 107° schmelzen.

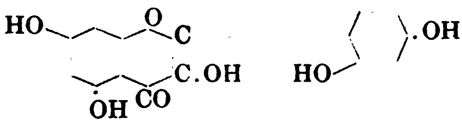
$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 65.28, H 5.70.
Gef. » 65.30, » 5.81.

Um schliesslich auch die Synthese des Morins (VII)[1] in Angriff zu nehmen, haben wir durch Paarung des 2.4-Dimethoxybenzaldehyds mit Phloracetophenon-dimethyläther das

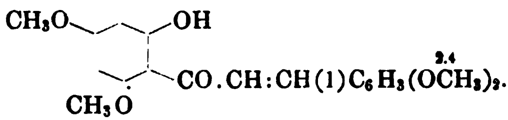
2'-Oxy-4'.6'.2.4-tetramethoxy-chalkon (Formel VIII)

dargestellt.

VII.



VIII.



Es krystallirt aus Benzol-Ligroïn oder aus Alkohol in intensiv gelben Nädelchen, die bei 152° schmelzen. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure färben sich die Kryställchen dunkelroth und ergeben eine orangegefärbte Lösung. Gegen Alkalien verhält es sich wie alle *o*-Oxychalkone. Es ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, liefert aber ein schwer lösliches, intensiv gelbes Natriumsalz, wenn man seine alkoholische Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt.

$C_{19}H_{20}O_6$. Ber. C 66.28, H 5.81.
Gef. » 65.98, » 5.82.

Das 2'-Acetoxy-4'.6'.2.4-tetramethoxy-chalkon krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen, die bei 118—119° schmelzen.

$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 65.28, H 5.70.
Gef. » 65.07, » 5.74.

Bern, Universitätslaboratorium.

[1]) H. Bablich und A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. 69, 792 [1896].

121. Emil Baur: Neue Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen.

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Nachdem für die Sauerstoffabsorption bei der Oxydation alkalischer Cerolösungen auch bei identischer Versuchsanordnung keine Uebereinstimmung zwischen den von Engler[1]) und von mir[2]) gefundenen Werthen besteht, muss wohl die Ursache darin gesucht werden, dass verschiedene Cerpräparate sich verschieden verhalten. Bei neuerlicher Untersuchung dreier verschiedener, übrigens analytisch ununterscheidbarer Präparate stellten sich solche Differenzen unzweifelhaft heraus, sodass dieselben als erwiesen gelten können, auch wenn Engler's Vermuthung zutreffend sein sollte, dass die Werthe, die ich mit meinem früher benutzten Cerochlorid erhalten hatte, durch einen verborgenen Umstand gefälscht wären[3]). Da es sich um Reactionsgeschwindigkeiten handelt, so hat die schwankende Reproducirbarkeit eines Versuches mit verschiedenen, anscheinend gleichen Präparaten nichts sehr Auffallendes, da die Reactionsgeschwindigkeiten sich häufig durch Spuren von Fremdstoffen katalytisch beeinflussbar erweisen.

Die drei neuerdings von mir untersuchten Präparate, die im Laboratorium von Hrn. Prof. Muthmann hergestellt waren und mit A, B und C bezeichnet seien, ergaben die folgenden Absorptionen, ausgedrückt in Procenten gebildeten Peroxydsalzes. A.: 55 — 48 — 56 — 54.2 — 55 pCt. B.: 52.3 — 44.2 — 37.2 — 51.2 — 52.3 — 55 — 44 — 52.3 pCt. C.: 72.1 — 62.1 — 72.0 pCt. A lag in Form des Nitrates vor, B und C in Form des Chlorides. B kommt den von Engler untersuchten Präparaten, der im Mittel seines 24 Mal wiederholten Versuches 47.2 pCt. fand, am nächsten. Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene und auch von Engler benutzte.

Nun stellte ich vor allem fest, dass die Bildung von rund 50 pCt. Peroxyd beim Präparat B kein Grenzwerth ist, sondern bei geeigneter Versuchsanordnung überschritten werden kann.

Es ist schon in meiner ersten Mittheilung[4]) angemerkt worden, dass geringe Alkalität für die Ausbeute vortheilhaft ist. Andererseits

---

[1]) Diese Berichte 37, 49 [1904]. [2]) Ebenda 36, 3038 [1903].

[3]) Der noch übrige Rest dieses Präparates wurde nach nochmaliger Analyse dem Absorptionsversuch wieder unterworfen, mit dem gleichen Ergebniss wie früher. Nur reichte das Material zur mannigfachen Abänderung der Versuchsbedingungen nicht aus, sodass sich kein Urtheil mehr gewinnen lässt, ob eine Störung vorlag oder nicht.

[4]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 251.

ist möglichst hohe Carbonatconcentration nothwendig. Beides zugleich lässt sich bis zu einem gewissen Grade vereinigen, wenn ein Theil des angewendeten Kaliumcarbonats in doppeltkohlensaures Salz verwandelt wird. Ich änderte daher den Absorptionsversuch dahin ab, dass die 30 ccm Kaliumcarbonat Lösung (1 : 1), welche auf 10 ccm etwa normaler Cerolösung kommen, statt mit 55 ccm Wasser mit 55 ccm normaler Salzsäure verdünnt wurden, und zwar so, dass möglichst wenig Kohlensäure entweicht. Man führt diese Vermischung selbstverständlich ausserhalb des Schüttelgefässes aus. In mehreren Versuchen nahm ich auch die Vermischung der Cerochloridlösung (welche keine freie Säure enthielt) mit der wie geschildert vorbereiteten Carbonatlösung ausserhalb des Schüttelgefässes vor, um zu controlliren, ob nicht die übliche Art und Weise irgend welchen systematischen Fehler in sich berge.

In dieser theilweise doppeltkohlensauren Lösung erhielt ich mit dem Präparat B die folgenden Ausbeuten an Peroxyd:

60.1 — 75.9 — 67.8 — 59.3 — 76.3 — 62.8 pCt.

Gestützt auf dieses Ergebniss finde ich keine Ursache, die früher dargelegte Auffassung des Vorganges zu verlassen.

Ebenso wie nach oben, kann die Ausbeute von 50 pCt. Peroxyd auch nach unten überschritten werden, wenn man durch Zusatz von etwas Natronlauge zur Kaliumcarbonatlösung die Alkalität vermehrt. Bei Zusatz von 10 ccm normaler Natronlauge wird wenig mehr Sauerstoff absorbirt, als dem Uebergang des Cerosalzes in Cerisalz entspricht.

Um die Fehlergrenze meiner Versuche zu beurtheilen, sei angeführt, dass das in meinem Schüttelgefäss abgesperrte Luftvolumen bei einer Erwärmung um 1° eine Ausdehnung von 2.5 ccm erfährt. Man muss daher vor und nach dem Versuch den Apparat mindestens eine Stunde im gleichmässig temperirten Raum stehen lassen, um sicher zu sein, dass die Temperatur im Innern des Absorptionsgefässes übereinstimmt mit derjenigen, die an dem an der Bürette befestigten Thermometer abgelesen wird.

Man muss sich fragen, ob das Manko gegen die Ausbeute von 100 pCt. Peroxyd allein von der Reaction $2Ce^{III} + Ce^{VI} = 3Ce^{IV}$ herrührt, oder auch von der spontanen Zersetzung des zuerst gebildeten Ce^{VI} in Ce^{IV} unter Sauerstoffentwickelung. Soweit ich diese beiden Reactionen nach Handversuchen beurtheilen kann, finden sie beide statt; und zwar die letztere namentlich in der ersten Phase des Absorptionsversuches. Denn in verhältnissmässig concentrirter Lösung, wie das Peroxyd am

Ende des Absorptionsversuches vorliegt, ist dasselbe sehr beständig[1]). Dagegen kann man die Zersetzung (unter sichtlicher Sauerstoffentwickelung) bewirken durch Verdünnung und durch Zusatz von Alkali. Die grössere Beständigkeit in concentrirter Lösung wird so zu erklären sein, dass die complexe Form, in der das Peroxyd haltbar ist, mit der Verdünnung fortschreitend zerfällt. Ebenso scheint es, dass die Reaction $2Ce^{III} + Ce^{VI} = 3Ce^{IV}$ verhältnissmässig rascher verläuft, wenn Peroxyd in geringer Concentration neben viel Cerosalz vorhanden ist, als umgekehrt.

Demgemäss sind die Peroxydverluste beim Absorptionsversuch gerade in den ersten Minuten am grössten. Man kann auch bei einiger Uebung gleich in den ersten Minuten des Versuches abschätzen, ob man eine hohe oder niedrige Peroxydausbeute erhalten wird. Färbt sich nach dem Anlassen der Schüttelmaschine der zunächst farblose Inhalt des Schüttelgefässes anfänglich hell citronengelb, um erst später bräunlich und schliesslich tief roth zu werden, so bekommt man wenig Peroxyd; färbt er sich aber gleich entschieden bräunlich, so bekommt man viel Peroxyd, bezw. eine grosse Absorption.

Für die Bearbeiter der katalytischen Erscheinungen giebt es hier ein weites Feld der Thätigkeit; sie können die Reactionsgeschwindigkeiten von Ce^{III} + Sauerstoff = Ce^{VI}, $Ce^{VI} = Ce^{IV}$ + Sauerstoff, $2Ce^{III} + Ce^{VI} = 3Ce^{IV}$ einzeln oder gruppenweise beschleunigen oder verzögern. Ich bemühte mich, solche Wirkungen zu constatiren durch Zusätze von Stoffen, an die man als Verunreinigungen der Cerpräparate denken muss. Das sind: Praseodym, Eisen, Platin, Alkohol und Aldehyd. Das Erste, weil die letzten Spuren vom Cer nicht leicht zu trennen sind; das Zweite wegen seiner allgemeinen Verbreitung überhaupt; das Dritte, weil beim häufigen Verglühen der Oxalate in Platintiegeln Spuren davon in die Oxyde gelangen; das Vierte und Fünfte schliesslich, weil das Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Cersalze das Ceriammoniumnitrat ist und dieses mit Alkohol reducirt zu werden pflegt.

---

[1]) Ich bewahre dergleichen Lösungen seit einem halben Jahre auf. Ihr Sauerstofftiter mag inzwischen abgenommen haben, doch sind sie immer noch tief roth, also noch längst nicht vollkommen zersetzt. Von einer einigermaassen starken Peroxydlösung, welche innerhalb einiger Tage bei Zimmertemperatur sich nach gelb verfärben würde (vergl. Engler, diese Berichte 37, 55 Anm. [1904]), würde ich, wenn Staub und dergleichen oxydable Substanz ausgeschlossen ist, annehmen, dass sie noch Cerosalz enthalten hätte. Freilich können auch unbekannte Beschleuniger im Spiele sein, denn man hat es grundsätzlich mit einer unbeständigen Substanz, ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd, zu thun.

Eine gewisse Wahrscheinlichkeit der Beeinflussung der fraglichen Reactionen war bei diesen Substanzen von vornherein wohl gegeben; beim Praseodym im Hinblick auf die eigenthümlichen Wechselwirkungen, die von R. Marc[1]) entdeckt wurden; beim Eisen, weil es bei Oxydationen vielfach beschleunigend wirkt[2]); beim Alkohol aus dem umgekehrten Grunde[3]). Indessen haben die Versuche keine nennenswerthe Erhöhung oder Erniedrigung der Absorption der Cerlösungen erkennen lassen, und muss ich, nach Erschöpfung meiner chemischen Phantasie, die Frage nach der Ursache des etwas abweichenden Verhaltens verschiedener Cerlösungen vorläufig unerledigt lassen[4]).

Gegen die Vermuthung, dass eine alkalische Cerlösung Wasser zersetze unter Uebergang zur Vierwerthigkeit, der entwickelte Wasserstoff sodann mit dem Luftsauerstoff zu Hydroperoxyd zusammentrete (wie bei der Autoxydation des Kobaltocyankaliums) und dieses schliesslich mit dem Cerisalz Peroxyd bilde (vergl. Engler, diese Berichte 36, 2650 [1903]), wäre daran zu erinnern, dass das Potential alkalischer Cerolösung —0.24 Volt, dasjenige des Wasserstoffs von Atmosphärendruck gegen eine Lösung gleicher Alkalität aber +0.43 Volt beträgt[5]).

122. G. Bredig und M. Fortner: Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium Heidelberg.]

(Eingeg. am 1. Februar 1904; mitgeth. in der Sitzg. v. Hrn. F. W. Hinrichsen.)

Die interessante Arbeit der HHrn. C. Paal und C. Amberger[6]) in dem soeben erschienenen Hefte dieser Berichte veranlasst uns, die wichtigsten Ergebnisse einer demnächst erscheinenden Dissertation des Einen von uns über Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds hier kurz mitzutheilen.

Ausführung der Versuche: Die Versuchsanordnung ist dieselbe, welche der Eine von uns in Gemeinschaft mit seinen Mit-

[1]) Diese Berichte 35, 2370 [1902].

[2]) Vergl. Manchot, ebenda 34, 2479 [1902] und Brode, Zeitschr. für physik. Chem. 37, 260.

[3]) Vergl. Bigelow, ebenda 26, 493.

[4]) Eine merkliche Reduction durch einen kleinen Alkohol- oder Aldehyd-Zusatz zur alkalischen Cerlösung innerhalb der Versuchszeiten tritt nicht ein.

[5]) Vergl. Baur und Glaessner, Zeitschr. f. Elektrochem. 9, 543 [1903].

[6]) C. Paal und C. Amberger, diese Berichte 37, 124 [1904].

arbeitern bereits öfters angegeben hat [1]). In den meisten Fällen war die Temperatur des benutzten Ostwald'schen Thermostaten 25°. Das angewandte Wasserstoffsuperoxyd war reinstes Präparat von Merck.

Der Fortschritt der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wurde durch Titriren mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu bestimmten Zeiten ermittelt. Die als Katalysator dienende colloïdale Palladiumflüssigkeit wurde durch elektrisches Zerstäuben eines 1 mm starken Palladiumdrahtes unter $^1/_{1000}$-n. Natronlauge nach Bredig hergestellt.

Zeitgesetz der Reaction. Auch bei der Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds ergab sich dasselbe Zeitgesetz der Reaction: $2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$, wie es zuerst von Bredig und Müller von Berneck (l. c.) für die Platinkatalyse festgestellt worden ist. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds bei constanter Temperatur und constanter Katalysatormenge ist in jedem Augenblicke der jeweiligen Concentration des Superoxyds proportional, sodass wir (für a = ursprüngliche Concentration, x = umgewandelte Menge des Wasserstoffsuperoxyds pro L und t = Reactionsdauer in Minuten) die Gleichung haben: $k = \frac{1}{t \cdot 0.4343} \cdot \lg \frac{a}{a-x}$.

Folgende Versuchsreihen, wo an Stelle von a und a—x der damit proportionale Permanganattiter angegeben ist, mögen als Beispiel dienen:

Im Gemisch waren pro L vorhanden in g-Formelgewichten:

$\frac{1}{13\,000}$ Pd + $\frac{1}{6000}$ NaOH + $^1/_{10} H_2O_2$

t	a—x	k
0	13.90	—
18	10.58	0.0152
36	7.90	0.0157
67	5.13	0.0149
97	3.23	0.0150
126	1.93	0.0156
0	13.99	—
28	9.40	0.0142
57	6.35	0.0139
74	4.97	0.0140
94	3.89	0.0136
123	2.33	0.0146

$\frac{1}{4400}$ Pd + $\frac{1}{3000}$ NaOH + $^1/_{10} H_2O_2$

t	a—x	k
0	12.81	—
17	9.77	0.0159
37	7.16	0.0157
53	5.43	0.0162
66	4.52	0.0158
81	3.62	0.0158

Aus obigen Versuchsreihen ersieht man durch die Constanz von k die Gültigkeit des einfachen Zeitgesetzes, zugleich aber auch, dass

[1]) G. Bredig und R. Müller von Berneck, Zeitschr. für physikal. Chem. 31, 258 [1899]; G. Bredig und K. Ikeda, ebenda 37, 1 [1901]; G. Bredig und W. Reinders, ebenda 37, 323 [1901]. J. Weinmayr, Dissert., Heidelberg 1903.

ein verdünnteres Palladiumpräparat zuweilen dieselbe Wirkung hat wie ein concentrirtes, wenn dieses von einer anderen Herstellungsprobe stammt. Die Wirksamkeit eines und desselben Palladiumpräparates bleibt in reiner Atmosphäre einige Tage ziemlich constant; verschiedene colloïdale Palladiumpräparate, die zu verschiedenen Zeiten hergestellt sind, können aber bei gleichem Metallgehalte erheblich verschiedene Wirksamkeit, wenn auch immer von derselben Grössenordnung, besitzen.

Secundäre Abweichungen:

Nullversuch: $^1/_{10} H_2O_2 + \frac{1}{\infty} Pd + \frac{1}{33\,000} NaOH$

t	a—x
0	7.08
20	7.07
44	7.07
78	7.07
174	7.10
237	7.09
339	7.07
457	7.05

$^1/_{10} H_2O_2 + \frac{1}{100\,000} Pd + \frac{1}{33\,000} NaOH$

t	a—x	k	t	a—x	k
0	7.05	—	0	7.09	—
26	6 56	0.00277	25	6.60	0.00286
51	6.10	0.00284	49	6.17	0.00283
85	5.56	0.00279	83	5.44	0.00319
115	5.00	0.00299	114	4.73	0 00316
180	4.08	0 00304	179	4.13	0.00302
244	3.32	0.00309	243	3.21	0.00326
345	2.34	0.00320	343	2.21	0.00340
463	1.52	0.00331	462	1.40	0.00351

Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Müller von Berneck und Ikeda bereits vor einigen Jahren ausdrücklich hervorgehoben hat, handelt es sich bei dieser Contactwirkung der Metalle um heterogene Reactionen. Für solche können nach Arthur A. Noyes und Whitney[1]), Nernst, E. Brunner[2]) und Bodenstein[3]) Diffu-

[1]) A. A. Noyes und W. R. Whitney, Zeitschr. für physikal. Chem. 23, 689 [1897].

[2]) W. Nernst, ebenda 47, 52 [1904]; E. Brunner, ebenda 47, 56 [1904]; vergl. auch Dissertation, Göttingen 1903, sowie Zeitschr. für Elektrochemie 9, 744 [1903].

[3]) M. Bodenstein, Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 725 [1903]; C. Ernst, ebenda 37, 448 [1901].

sionsvorgänge unter Umständen besonders maassgebend werden. Ist nämlich die Reactionsgeschwindigkeit am Metall unendlich gross im Verhältniss zu der Geschwindigkeit, mit welcher der zu zersetzende Stoff an die Metalloberfläche herandiffundirt, so wird letztere Geschwindigkeit allein im Versuche beobachtet, und diese wird in jedem Augenblicke proportional der jeweilig vorhandenen Concentration des sich zersetzenden Stoffes. So kommt, wie Nernst und E. Brunner, sowie auch Bodenstein gezeigt haben, unter gewissen Bedingungen auch bei der Metallkatalyse formell das Zeitgesetz erster Ordnung zu Stande, wenn auch die Reaction nach der gewöhnlichen Reactionsgleichung sich zwischen mehreren Molekülen und Stoffen abspielt. Diese Bedingungen sind offenbar in unseren Versuchen mit guter Constanz von k erfüllt, während von diesen Bedingungen in den Versuchsreihen, wo k einen Gang zeigt, secundäre Abweichungen vorhanden sind, obwohl das Zeitgesetz im Grossen und Ganzen auch noch ziemlich richtig bleibt, wie die letzten Versuchsreihen zeigen. Da bei diesen die Constante mit abnehmender Superoxydconcentration steigt, wie bereits 1899 der Eine von uns in Gemeinschaft mit Müller von Berneck und Ikeda in gewissen Fällen der Platinkatalyse zuerst festgestellt und ausdrücklich hervorgehoben hat, so muss hier ein das Herantreten des Superoxyds an das Metall verzögernder Einfluss (Sauerstoffentwickelung) vorhanden sein, welcher mit sinkender Superoxydconcentration verschwindet. Es ist beabsichtigt, die Nernst-Brunner'sche Theorie der Reaction in Grenzflächen auch bei der katalytischen Wirkung von Metallblechen auf Wasserstoffsuperoxyd zu prüfen.

Einfluss von Alkali und Säure.

Einen hervorragenden Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaction hat die Gegenwart von Alkali oder Säure, das heisst die Anwesenheit von Hydroxyl- oder Wasserstoff-Ionen. In merklich saurem System ist das Palladium ebenso wie das Gold (Reinders, l. c.) nur sehr schwach wirksam, während die Wirksamkeit dieser Metalle bei Zugabe sehr geringer Mengen Alkali enorm steigt. Dies wird dargethan in folgenden Versuchen, bei welchen eine Gelatinelösung vom Gehalte 0.16 pro mille zugesetzt war, um die Coagulation des Palladiums durch die Säure zu vermeiden. Natürlich mussten dann auch die Vergleichsversuche mit und ohne Alkali dieselbe Menge Gelatine enthalten. Diese Gelatine spielt offenbar dieselbe Rolle wie die Lysalbin- und Protalbin-Säure der HHrn. Paal und Amberger bei ihren colloïdalen Metallpräparaten. Besonders Zsigmondy[1]) und gelegent-

[1]) R. Zsigmondy, Ann. d. Chem. 301, 387 [1898]; Zeitschr. für analyt. Chem. 40, 697 [1901].

lich auch **Bredig**[1]) haben nämlich vor einigen Jahren gezeigt, dass man Stoffe wie die Gelatine und ähnliche colloïdale Stoffe an Stelle der Zinnsäure zur Herstellung löslichen Metallpurpurs verwenden kann.

$$\frac{1}{20\,000}\ \mathrm{Pd} + \frac{1}{3000}\ \mathrm{NaOH} + {}^{1}/_{10}\ \mathrm{H_2O_2}$$

	t	a—x	k
»Nullversuch«	0	7.57	—
	14	6.17	0.0146
	34	4.45	0.0155
	53	3.45	0.0148
	85	2.10	0.0151
	114	1.30	0.0154

wie oben + $^{1}/_{100}$ NaOH

t	a—x
0	7.90
25	0.00

wie oben + $^{1}/_{30}$ $CH_3.COOH$

t	a—x	k
0	8.88	—
41	8.40	0.00135
60	8.15	0.00143
92	7.80	0.00141
121	7.60	0.00129

Bei grösserem Alkaligehalte wird gerade so wie bei der Platin- und Gold-Katalyse[2]) das obige einfache Zeitgesetz vollständig ungiltig, was wenigstens zum Theil dadurch seine einfache Erklärung findet, dass in erheblich **alkalischen** Systemen das Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr in **einfachem**, freiem Zustande, sondern **als ein mehr oder weniger stark hydrolytisch gespaltenes Alkalisalz** vorliegt[3]). Es ist selbstverständlich, dass ein solches **Gemisch** von Wasserstoffsuperoxyd-Ion und freiem Superoxyd im allgemeinen ein verwickelteres Zeitgesetz besitzt als eine einheitliche Substanz. Um den Einfluss des Alkalis auf die Zersetzungsgeschwindigkeit in Gegenwart von Palladium darzustellen, können wir also bis jetzt keine **Constanten** k angeben, sondern müssen uns begnügen, in den **Zeiten** für 50 pCt. Umsatz (t_{50}) des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds ein reciprokes Maass für die Reactionsgeschwindigkeit zu geben. Die Zeiten für 50 pCt. Umsatz bei constanter Palladiummenge aber verschiedenem Alkaligehalte sind in der folgenden Tabelle ersichtlich:

[1]) G. **Bredig**, Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 953. Vergl. auch F. **Küspert**, diese Berichte 35, 2815, 4066 [1902].

[2]) **Müller von Berneck** l. c.; **Reinders** l. c.

[3]) H. T. **Calvert**, Zeitschr. f. physikal. Chem. 38, 513 [1901].

$\frac{1}{100000}$ Pd + $^{1}/_{10}$ H_2O_2

+ NaOH	$^{1}/_{1}$-	$^{1}/_{2}$-	$^{1}/_{4}$-	$^{1}/_{16}$-	$^{1}/_{64}$-	$^{1}/_{256}$-normal
t_{50}	48	28	15	10	19	33

Wie man aus dieser Tabelle erkennt und wie auch für die Platin-, Quecksilber- und Gold-Katalyse festgestellt ist, nimmt die Reactionszeit bei steigendem Alkaligehalte zunächst ab, geht durch ein Minimum und nimmt dann in sehr concentrirten Alkalilösungen schnell zu. Durch verdünntes, reines Alkali wird also die Reactionsgeschwindigkeit der Katalyse erhöht, durch reines, concentrirtes Alkali erniedrigt.

Einfluss der Palladiummenge. Ebenso wie bei Gold, Platin und bei Wasserstoffsuperoxyd-Fermenten[1]), den »Katalasen«[2]), genügen schon äusserst geringe Mengen des Katalysators, hier des Palladiums, um merkliche Beschleunigung der Wasserstoffsuperoxydzersetzung zu bewirken. In den folgenden Versuchen wurden zu denselben Mengen Superoxyd und Alkali abnehmende Mengen colloïdalen Palladiums zugesetzt:

$^{1}/_{60}$ NaOH + $^{1}/_{10}$ H_2O_2

ohne Palladium		+ $\frac{1}{100000}$ Pd		+ $\frac{1}{100000}$ Pd	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	8.44	0	8.26	0	8.27
15	8.18	15	4.90	15	4.55
24	8.18	24	3.07	24	2.70
38	8.03	38	1.39	38	1.13
46	8.02	46	0.80	46	0.60

ohne Palladium		+ $\frac{1}{400000}$ Pd		+ $\frac{1}{400000}$ Pd	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	8.40	0	8.30	0	8.33
18	8.12	18	6.93	17	6.84
40	7.90	40	4.77	40	4.78
62	7.65	62	3.05	62	2.99
76	7.43	77	2.05	76	2.05
93	7.35	93	1.32	92	1.33
112	7.20	112	0.70	111	0.69

[1]) Vergl. z. B. G. Senter, Zeitschr. für physikal. Chem. 44, 257 [1903]; G. Bredig, Anorganische Fermente. Leipzig [1901].

[2]) O. Loew, U. S. Departement of Agriculture, Report 68 [1901].

ohne Palladium		$+\frac{1}{1\,600\,000}$ Pd		$+\frac{1}{1\,600\,000}$ Pd	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	7.93	0	7.77	0	7.80
29	7.50	29	6.95	28	6.89
56	7.30	56	5.78	56	5.80
80	7.14	80	4.67	80	4.63
110	7.00	110	3.44	109	3.41
163	6.76	163	1.69	162	1.62
187	6.60	187	1.07	187	1.02

ohne Palladium		$+\frac{1}{6\,400\,000}$ Pd		$+\frac{1}{6\,400\,000}$ Pd	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	7.60	0	7.57	0	7.64
22	7.27	22	7.15	22	7.14
53	7.00	53	6.57	53	6.53
81	6.86	81	5.89	81	5.81
108	6.63	108	5.05	108	4.99
143	6.50	143	4.12	143	3.98
183	6.30	183	3.05	183	2.98
230	6.08	230	2.00	230	1.97

ohne Palladium		$+\frac{1}{25\,600\,000}$ Pd		$+\frac{1}{25\,600\,000}$ Pd	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	7.71	0	7.70	0	7.80
37	7.39	37	7.07	36	7.17
72	7.13	72	6.80	72	6.80
138	6.68	138	5.80	138	5.90

ohne Palladium		$+\frac{1}{102\,400\,000}$ Pd		$+\frac{1}{102\,400\,000}$ Pd	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	7.80	0	7.71	0	7.84
40	7.33	40	7.20	39	7.23
80	7.03	80	6.77	80	6.75
136	6.73	136	6.27	136	6.22

Wie man sieht, nimmt natürlich die katalytische Reactionsgeschwindigkeit mit der Palladiummenge ab. Doch ist der Einfluss dieser Contactsubstanz noch sehr deutlich merklich in der Verdünnung von rund 26 Millionen Litern pro Grammatom Palladium, also bei einer Verdünnung von 1 g Palladium in ca. 260000000 g Wasser.

Da jeder Versuch mit 30 ccm Gemisch ausgeführt wurde, so ist in einem solchen Versuche noch die Menge von rund 1 Zehntausendstel mgr durch ihre katalytische Wirkung merklich. Auch in noch verdünnterer Lösung besitzen wir Andeutungen der Palladiumwirkung bis hinauf zu einer Verdünnung von 1 Grammatom in 410000000 Litern; doch ist diese Wirkung nicht ausgeprägt genug, um darauf Gewicht zu legen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass man durch Activirungsmittel, wie wir sie im Wasserstoff und im Kohlenoxyd kennen lernen werden, die Wirkung des Palladiums noch in höheren Verdünnungen sichtbar machen könnte.

Activirung des Palladiums durch Wasserstoff.

Mit Rücksicht auf das bekannte Verhalten des Palladiums zum Wasserstoff haben wir in die colloïdale Palladiumflüssigkeit vor ihrer Anwendung zur Katalyse gereinigtes Wasserstoffgas kurze Zeit eingeleitet. Nach dieser Behandlung erwies sich die katalytische Wirkung des Palladiums auf Wasserstoffsuperoxydlösung äusserst stark erhöht, wie folgender Versuch zeigt:

$$\frac{1}{16800}\,Pd + \frac{1}{6000}\,NaOH + {}^{1}/_{10}\,H_2O_2.$$

ohne H_2-Behandlung		50′ mit H_2 behandelt		50′ mit H_2 behandelt	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	12.67	0	10.05	0	9.98
18	9.68	18	0.42	18	0.35

Während im Nullversuch nach 18 Minuten erst ca. 25 pCt. des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds zersetzt sind, sind unter gleichen Umständen nach derselben Zeit durch das mit Wasserstoffgas vorbehandelte Palladium bereits 96 pCt. zersetzt worden. Man kann hier nicht den Einwand machen, dass das Wasserstoffsuperoxyd im letzten Falle nicht katalytisch durch Palladium zersetzt, sondern durch den absorbirten Wasserstoff reducirt sei, denn selbst bei Annahme einer Löslichkeit des Wasserstoffgases von 873 : 1 Vol. in der angewandten Palladiummenge und von 1.93 : 100 im benutzten Wasser ist die gelöste Wasserstoffmenge in Aequivalenten viel zu gering, um so erhebliche Mengen Wasserstoffsuperoxyd, wie beobachtet, zum Verschwinden zu bringen. Wir müssen vielmehr annehmen, dass das Palladium selbst resp. seine wahrscheinlich oxydirte Oberfläche vom Wasserstoff verändert wird. Wir haben auch beobachtet, dass bei längerem Ein-

leiten von Wasserstoffgas das Palladium coagulirt, wohl unter Bildung einer Palladium-Wasserstoff-Legirung[1]).

Wird diese Legirung in Suspension dann nachträglich bei Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd oxydirt, so entsteht natürlich ein Palladiummetall oder ein Oxyd desselben von viel feinerer Vertheilung und wirksamerer Oberfläche, als es vor der Behandlung vorhanden war. Diese Coagulation kann man wiederum durch Zusatz von geringen Gelatinemengen (0.2 ‰) verhindern, aber auch dann haben wir noch starke Activirung durch Wasserstoffeinleiten erhalten. Es war interessant, dieselben Versuche mit Platin und Wasserstoff auszuführen; dabei zeigte sich, dass das Platin durch Einleiten von Wasserstoffgas in viel geringerem Maasse, wenn auch ebenfalls merklich, activirt wird.

$$\frac{1}{50400}\,Pt + \frac{1}{6000}\,NaOH + {}^1/_{10}\,H_2O.$$

ohne H_2-Behandlung		50′ mit H_2 behandelt		50′ mit H_2 behandelt	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	15.23	0	14.27	0	13.67
15	8.74	15	5.80	15	6.08
29	4.93	29	2.79	29	3.39

Lähmender und nachträglich activirender Einfluss von Kohlenoxyd.

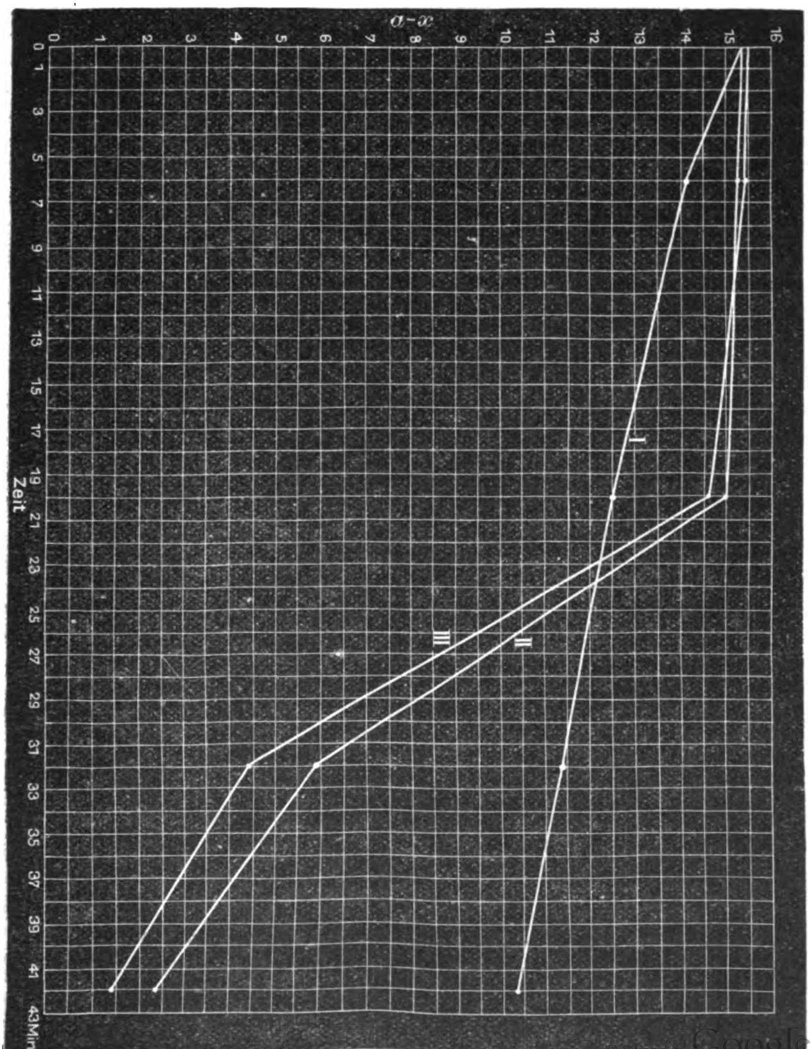
Schon Ikeda hat in Gemeinschaft mit dem Einen von uns (loc. cit.) gezeigt, dass die katalytische Wirkung des Platins auf Wasserstoffsuperoxyd durch Behandlung mit Kohlenoxyd sehr stark gelähmt werden kann, dass aber in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd das Platin sich von dieser »Vergiftung« unter Verbrennung des Kohlenoxyds wieder »erholen« kann und dann sogar meistens viel activer wird als vorher. Genau dieselbe Erscheinung haben wir auch bei colloïdalem Palladium festgestellt, sodass eine 7 Minuten lang unter zweimaligem Umschütteln mit Kohlenoxydgas behandelte Palladiumflüssigkeit bei nachheriger Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd dieses in der ersten Zeit nur äusserst langsam zersetzte, worauf dann plötzlich die Zersetzung mit viel grösserer Geschwindigkeit einsetzte (»Erholung«) als im Nullversuch, bei dem das Palladium keine Vorbehandlung mit Kohlenoxyd erfahren hatte.

[1]) Vergl. C. Hoitsema, Zeitschr. für physical. Chem. 17, 1 [1895].

$$\frac{1}{13200}\,Pd + \frac{1}{6000}\,NaOH + {}^{1}/_{10}\,H_2O.$$

ohne CO-Behandlung (Curve I)		7′ mit CO behandelt (Curve II)		7′ mit CO behandelt (Curve III)	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	15.32	0	15.35	0	15.50
6	14.06	6	15.31	6	15.45
20	12.51	20	14.99	20	14.62
32	11.26	32	5.94	32	4.39
42	10.82	42	2.29	42	1.44

I. Nullversuch mit Palladium ohne CO-Behandlung.
II. } III. } Palladiumlösung mit Kohlenoxyd vorbehandelt.



Nach Vergiftung und Erholung wirkt also auch das Kohlenoxyd activirend auf das Palladium, wie man auch aus der Figur auf S. 807 ersieht, in welcher die Curven II und III im »Erholungsstadium« viel steiler abfallen als die Curve I des Nullversuches ohne CO. Dies kann wohl durch eine chemische Einwirkung des Kohlenoxyds auf das Palladium unter Auflockerung desselben erklärt werden.

Lähmung der Palladiumkatalyse.

a) Jodzusatz: Gerade wie bei der Platinkatalyse erwies sich auch bei der Palladiumwirkung auf Wasserstoffsuperoxyd Jod als äusserst starker »Antikatalysator«[1]). So wurde die Wirkung von $\frac{1}{13200}$ Pd schon durch den Zusatz von $\frac{1}{10000000}$ J in den folgenden Versuchen noch deutlich um 25 pCt. der Geschwindigkeitsconstante vermindert:

$$\frac{1}{13200}\,\mathrm{Pd} + \frac{1}{6000}\,\mathrm{NaOH} + {}^{1}/_{10}\,H_2O_2.$$

Nullversuch ohne Jod			$+\frac{1}{10000000}$ J		
t	a—x	k	t	a—x	k
0	16.40		0	16.52	
21	13.33	0.0099	21	14.31	0.0068
39	11.12	0.0100	39	12.43	0.0073
60	8.91	0.0102	60	10.63	0.0073
82	6 95	0.0105	82	8.93	0.0075
108	5.24	0.0106	108	7.21	0.0077
125	4.27	0.0108	125	6.19	0.0078

$+\frac{1}{10000000}$ J			$+\frac{1}{10000000}$ J		
t	a—x	k	t	a—x	k
0	16.68		0	16.60	
21	14.33	0.0072	21	14.28	0.0072
39	12.50	0.0074	39	12.57	0.0071
60	10.58	0.0076	60	10.80	0.0072
82	9.01	0.0075	82	9.12	0.0073
108	7.34	0.0076	108	7.42	0.0074
125	6.30	0.0078	125	6.43	0.0076

In jeder Versuchsreihe mit 30 ccm Mischung waren also nur je 4 Zehntausendstel mgr Jod vorhanden, die noch durch ihre verzögernde Wirkung erkannt wurden.

[1]) Vergl. Bredig, Elemente der chem. Kinetik in Spiro und Asher's Ergebn. d. Physiologie 1 [1], 134 [1902]; A. Titoff, Zeitschr. f. physikal. Chemie 45, 641 [1903].

b) **Schwefelwasserstof zusatz.** Es wurde ferner wie bei der Platinkatalyse ein stark lähmender Einfluss von Schwefelwasserstoffzusätzen beobachtet, sodass, wie in den folgenden Versuchen gezeigt ist, die katalytische Wirkung von $\frac{1}{33600}$ Pd im Liter durch Zusatz der äquivalenten Menge Schwefelwasserstoff sehr stark vermindert wurde.

$$\frac{1}{33600}\,\mathrm{Pd} + \frac{1}{12000}\,\mathrm{NaOH} + {}^{1}/_{10}\,\mathrm{H_2O}.$$

Nullversuche ohne H_2S		$+\frac{1}{33600}\,H_2S$		$+\frac{1}{33600}\,H_2S$	
t	a—x	t	a—x	t	a—x
0	13.90	0	13.95	0	13.95
27	12.74	27	13.90	27	13.90
41	12.24	41	13.91	40	13.90
55	11.66	55	13.88	55	13.80
67	11.12	67	13.87	66	13.77
91	10.35	91	13.83	91	13.66

Dass es sich hier offenbar um chemische Wirkung zwischen dem zugesetzten S und dem Palladium handelt, geht daraus hervor, dass zur Erzielung von erheblichen Lähmungserscheinungen die zugesetzte Menge S nach unseren Versuchen um so grösser sein musste, je grösser die Menge des vorhandenen Palladiums war.

c) **Sublimatzusatz.** Bei der Palladiumkatalyse in schwach saurer Lösung unter Gelatinezusatz erwies sich **Quecksilberchlorid** ebenfalls als lähmend, aber bei weitem nicht so stark wie bei der Platinkatalyse in den Arbeiten von v. **Berneck**, **Ikeda** und **Ernst** (loc. cit.) festgestellt worden ist. So zeigte in nachfolgenden Versuchen $\frac{1}{1000}\,HgCl_2$ eine Herabsetzung der Constante für $\frac{1}{6600}$ Pd, welche viel geringer ist als die Inactivirung der halben Menge Platin durch die ebenfalls halbe Menge Sublimat.

$$\frac{1}{6600}\,\mathrm{Pd} + \frac{1}{3000}\,\mathrm{NaOH} + \frac{1}{1500}\,\mathrm{CH_3.COOH} + 0.5\,‰\ \mathrm{Gelatine} + {}^{1}/_{10}\,\mathrm{H_2O_2}.$$

Nullversuche ohne $HgCl_2$			$+\frac{1}{1000}\,HgCl_2$			$+\frac{1}{1000}\,HgCl_2$		
t	a—x	k	t	a—x	k	t	a—x	k
0	17.57		0	17.29		0	16.36	
35	15.55	0.00349	35	16.83	0.00068	35	16.06	0.00053
64	13.30	0 00434	64	16.25	0 00097	64	15.45	0.00089
94	11.55	0.00446	94	15.85	0.00092	94	14.95	0 C0096
125	9.95	0.00455	125	15.35	0.00095	125	14.46	0.00099
149	8.89	0.00457	149	14.84	0 00102	149	14.07	0.00101
170	7.90	0.00470	170	14.50	0.00103	170	13.80	0.00100

$\frac{1}{13200}$ Pt + $\frac{1}{3000}$ NaOH + $\frac{1}{1500}$ $CH_3.COOH$ + $^1/_{10}$ H_2O_2 + 0.5 °/₀₀ Gelatine.

Nullversuche ohne $HgCl_2$			+ $\frac{1}{2000}$ $HgCl_2$			+ $\frac{1}{2000}$ $HgCl_2$		
t	a—x	k	t	a—x	k	t	a—x	k
0	12.58		0	15.89?		0	16.79	
10	11.09	0.0126	31	15.86		31	16.59	0.00039
33	7.45	0.0159	54	15.59	0.00076	54	16.13	0.00075
62	6.02	0.0119	83	15.28	0.00073	83	16.00	0.00058
74	5.23	0.0119	95	15.16	0.00071	95	15.87	0.00059
89	4.48	0.0116	110	15.00	0.00071	110	15.82	0.00054

d) Zusatz von Blausäure. Gerade wie beim Platin wird auch beim Palladium dessen katalytische Wirkung durch Spuren von Blausäure merklich herabgesetzt, doch scheint diese Wirkung der Blausäure auf Palladium in schwach alkalischer Lösung geringer zu sein als auf Platin. Die Versuche über diesen Unterschied sind noch nicht abgeschlossen.

e) Arsenwasserstoffzusatz. Ebenso wie das Platin wird auch das Palladium durch Einleiten von Arsenwasserstoff katalytisch unwirksamer, wie nachfolgender Versuch zeigt:

$\frac{1}{16800}$ Pd + $\frac{1}{6000}$ NaOH + $^1/_{10}$ H_2O_2.

Nullversuch			+ AsH_3 eingeleitet		
t	a—x	k	t	a—x	k
0	13.35		0	13.57	
26	9.42	0.013	26	13.20	0.00106
41	7.88	0.013	40	13.06	0.00097
64	5.61	0.014	63	12.75	0.00099
82	4.47	0.013	81	12.50	0.00101
94	3.90	0.013	93	12.33	0.00103
125	2.82	0.012	124	12.00	0.00152

Wir sehen also, dass in grossen Zügen bei der Palladiumkatalyse dieselben Erscheinungen sich bieten wie bei der Platin-, Gold- und Enzym-Katalyse, welche sich nur hin und wieder in ihrer Ausprägung unterscheiden.

Januar 1904.

123. Alfred Coehn: Ueber das elektrochemische Verhalten des Radiums.

(Eingeg. am 14. Febr. 1904; mitgeth. i. d. Sitzung v. Hrn. W. Marckwald.)

In der chemischen Gesellschaft zu Göttingen (Sitzungsprotocoll vom 12. Juni 1903) habe ich über eine elektrolytische Methode zur Trennung von Radium und Baryum berichtet. Die Mittheilung von Hrn. W. Marckwald[1]), dass er durch Natriumamalgam eine Anreicherung des Radium-Baryum-Präparates an activer Substanz erhalten habe, giebt mir Anlass, über meine damals vorgetragenen aber noch nicht abgeschlossenen Versuche einen vorläufigen Bericht zu geben.

1. Für die elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle bieten sich drei verschiedene Wege: Elektrolyse nicht-wässriger Lösungen, Elektrolyse geschmolzener Salze und endlich Herabsetzung der Lösungstension der Metalle durch Bildung von Legirungen.

Ein mir gütigst von der Firma de Haën zur Verfügung gestelltes Präparat von Radium-Baryum-Bromid wurde in Alkohol, in Aceton und in Pyridin gelöst, und zwischen Platin-Elektroden elektrolysirt. Beide Elektroden erwiesen sich darauf am Elektromotor gemessen stark activ. Die Activität aber klang ab bis zum völligen Erlöschen nach einigen Tagen. Die Aussicht, Radium auf solchem Wege abzuscheiden, war auch schon aus dem Grunde sehr gering, weil das ihm chemisch nahestehende Baryum sich — im Gegensatz zu den leichter zu erhaltenden Alkalimetallen — aus derartigen Lösungen zwar nachweisbar, aber doch nur in geringen Spuren[2]), abscheiden lässt. Auf die Elektrolyse geschmolzenen Salzes wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen bisher nicht näher eingegangen.

2. Eingehend wurde die dritte Methode verfolgt. In wässriger Lösung wurde Baryum-Bromid mit Anwendung von Kathoden aus verschiedenem Material elektrolysirt, zwecks Prüfung, ob vielleicht ähnlich wie das Bredig und Haber[3]) für eine Reihe von Metallen gefunden haben, sich Spuren des Alkalimetalles an den Kathoden abscheiden. Alle Metalle zeigten sich wieder stark activ, die Activität aber fiel regelmässig ab, sodass wir es also dabei nicht mit der Abscheidung von Radium zu thun haben, sondern nur mit inducirter Activität, deren elektrolytisches Verhalten von F. von Lerch[4]) studirt worden ist. Bemerkt sei, dass auch Palladium in diesem Falle kein anderes Resultat gab. Wurde dagegen Quecksilber als Ka-

---

[1]) Diese Berichte 37, 88 [1904].

[2]) Näheres darüber in der demnächst erscheinenden Dissertation von Alexander Siemens.

[3]) Diese Berichte 31, 2741 [1898]. [4]) Ann. d. Physik 12, 745 [1903].

thode verwendet, so nahm nach Unterbrechung der Elektrolyse, Abspülen und Trocknen die Activität der Elektrode nicht ab, sondern dauernd zu bis zu einem Maximum, und die Auflösung des Amalgams in verdünntem Bromwasserstoff lieferte dauernd actives Bromid: es war mithin am Quecksilber Radium niedergeschlagen.

3. Die elektrolytische Amalgambildung lässt sich zur Trennung wasserzersetzender Metalle anwenden. Bedingung dafür ist, dass die Tendenz zur Amalgambildung der zu trennenden Metalle eine genügend grosse Differenz aufweist. Die Prüfung der Möglichkeit solcher Trennung erfolgt in der Weise, dass das Entladungspotential des wasserzersetzenden Metalles an einer Quecksilberkathode gemessen wird[1]).

Von besonderem Interesse für die Frage war es, die elektrolytische Trennung durch Amalgambildung bei chemisch einander sehr nahestehenden Metallen zu versuchen: die Trennung der Erdalkalimetalle Baryum, Strontium, Calcium. Die Messung der Entladungsspannungen ergab, dass während die Metalle selbst — berechnet aus den Bildungswärmen[2]) — sich in der Reihenfolge Calcium, Strontium, Baryum schwerer entladen müssen, die Abscheidung bei Amalgambildung in umgekehrter Reihenfolge vor sich geht. Es scheidet sich Strontium am Quecksilber um 0.2 Volt höher ab als Baryum, und Calcium um 0.25 Volt höher als Strontium. Der Spielraum von 0.2 Volt erweist sich zur Trennung völlig ausreichend. Das Entladungspotential des sich leichter abscheidenden Metalles steigt im Laufe der Elektrolyse, und zwar nach der Nernst'schen Formel um $\frac{0.058}{2} = 0.029$ Volt für die Verdünnung um eine Zehnerpotenz. Wir würden demgemäss, von gesättigten Lösungen ausgehend, durch die Elektrolyse bis zu einer Verdünnung unterhalb der Grenze der chemischen Nachweisbarkeit gelangen können, bevor das höher abscheidbare Metall sich entlädt. Die Versuche haben denn auch bewiesen, dass eine elektrolytische Trennung von Baryum, Strontium, Calcium durchführbar ist[3]).

4. Nach der Stellung des Radiums im periodischen System (Ca = 40.1, Sr = 87.6, Ba = 137.4, Ra = 225) war hiernach mit einiger Wahrscheinlichkeit zu vermuthen, dass die Differenz zwischen Radium und Baryum noch grösser sein würde, als die zwischen Calcium und Strontium oder Strontium und Baryum, dass also die Abscheidung

[1]) Coehn und Dannenberg, Zeitschr. für physikal. Chem. 38, 609 [1901].

[2]) Wilsmore, Zeitschr. für physikal. Chem. 35, 291 [1900].

[3]) Coehn u. Kettembeil, Zeitschr. für anorgan. Chem. 38, 198 [1904].

des Radiums am Quecksilber um mehr als 0.25 Volt leichter erfolgt als die des Baryums. Nun gelten aber diese Zahlen für gesättigte Lösungen. Bei Verdünnung der Lösungen steigt die Entladungsspannung wie angegeben. In der für Radium sehr verdünnten, für Baryum stärker concentrirten Lösung unseres Präparates rückt also der Entladungspunkt des Radiums hinauf in die Nähe des Entladungspunktes von Baryum. Dadurch aber wird der Spielraum, in welchem man erwarten kann nur Radium ohne Baryum zu erhalten, stark verkleinert, und es ist erforderlich, mit ausserordentlich schwachen Strömen zu arbeiten, wenn man das Radium vor dem Baryum an Quecksilber abscheiden will.

Die geringe Concentration des Radiums in unseren Lösungen hat denn auch bisher die Versuche scheitern lassen, den Werth für das Entladungspotential des Metalles, diese wichtige elektrochemische Grösse, in welcher die chemische Individualität in mannigfachen Beziehungen zum Ausdruck gelangt, festzulegen. Es besteht aber nach dem Folgenden kein Zweifel, dass sich, sobald stärkere Lösungen zur Verfügung stehen, dieser Werth wird bestimmen lassen. Ein Beweis dafür, dass Radium am Quecksilber leichter herausgeht als Baryum, zeigt sich, wenn man eine Elektrode aus Baryumamalgam und eine solche aus reinem Quecksilber kurz bezw. durch ein Galvanometer geschlossen in eine Radium-Baryum-Lösung bringt. Es scheidet sich dann am Quecksilber Radium ab: das Quecksilber erweist sich nach dem Abspülen und Trocknen activ und die Activität nimmt dauernd bis zu einem Maximum zu.

Ein Versuch, bei höherer Temperatur geschmolzenes Wood'sches Metall als Kathode zu benutzen, zeigte — in Uebereinstimmung mit früheren Versuchen über Abscheidungen am Wood'schen Metall[1]) —, dass hier weder Baryum noch Radium abgeschieden wurde.

5. Für die Elektrolyse mit begrenzter Spannung wurde die folgende Versuchsanordnung verwendet. Ein Accumulator wurde durch einen Draht von ca. 10 Ohm geschlossen. Ein beweglicher Schleifcontact gestattete, verschiedene Spannungen abzunehmen. Um neben dem abgeschiedenen Metall möglichst geringe Mengen von Quecksilber zu haben, verwendete man als Kathode zunächst amalgamirtes Platin. Es erwies sich aber als ungeeignet, da keine Methode zur Amalgamation von Platin (elektrolytische Quecksilberabscheidung, Eintauchen in Kalium- oder Natrium-Amalgam und nachheriges Herauslösen des Alkalimetalles) das Platin mit Sicherheit völlig mit Quecksilber überzieht. Liegt aber Platin frei, so tritt bei niedrigem Potential nicht Amalgambildung am Quecksilber, sondern Wasserstoffentwickelung am Platin ein.

[1]) Zeitschr. für Elektrochemie 8, 591 [1902].

Vortrefflich aber und ohne solche Störung gelingt die Radiumabscheidung am amalgamirten Zink. Es wurden Stäbchen oder Drähte aus Zink mit Quecksilber überzogen und dann als Kathoden in die Lösung gebracht. Da sich an der Berührungsstelle von Luft und Flüssigkeit das Zinkamalgam leicht oxydirt, so wurde der Zinkstab vor dem Amalgamiren bis auf das kleine als Elektrode dienende Ende mit Paraffin überzogen, sodass die Eintrittsstelle in die Flüssigkeit noch durch Paraffin geschützt war.

Diese Zinkamalgam-Stäbe erweisen sich für mannigfache Versuche geeignet. Nachdem durch Elektrolyse mit einer Strommenge, die nur Abscheidung weit unterhalb der Wägungsmöglichkeit liefern konnte, Radium ausgefällt, gut mit destillirtem Wasser abgespült und das Wasser mit Filtrirpapier fortgenommen war, zeigten sich die Stäbe am Elektromotor activ. Die Activität nahm während mehrerer Tage zu und blieb dann constant. Die Stäbchen brachten einen Krystall von Baryum-Platin-Cyanür zum hellen Aufleuchten. Sie dürften zu Demonstrationszwecken besonders geeignet sein.

6. Um die Activität der elektrolytisch abgeschiedenen Substanz mit derjenigen der Ausgangssubstanz zu vergleichen, wurde das Amalgam mit sehr verdünnter Bromwasserstoff-Lösung behandelt. Da hierbei leicht Zink mit in Lösung ging, wurde für diese Messungen — deren zahlenmässige Ergebnisse zugleich mit den übrigen an anderer Stelle mitgetheilt werden sollen — eine Kathode aus reinem Quecksilber verwendet, das auf den Boden eines halbkugelförmigen Glasschälchens gebracht wurde und in welches als Zuleitung für den Strom ein gut amalgamirter Platindraht eintauchte, der bis auf ca. 0.5 mm in Glas eingeschmolzen war.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, darauf das Amalgam in verdünntem Bromwasserstoff zersetzt und endlich zur Trockne eingedampft. Es fand sich, dass die Activität eines solchen Präparates — nachdem sie ihr Maximum erreicht hatte — stets grösser war als die einer gleichen Menge von Ausgangssubstanz.

7. Als Anode für die Elektrolyse war zuerst auch Platin benutzt worden. Dies ist jedoch wenig vortheilhaft, da das entstandene Brom zur Kathode gelangt und dort durch Depolarisation das Entladungspotential des Wasserstoffs herabsetzt, was zur Folge hat, dass kein Amalgam abgeschieden wird. Die Anwendung eines Diaphragmas ist bei den geringen Mengen, mit welchen die Elektrolysen ausgeführt werden können, unthunlich. So wurde als Anode ein feinmaschiges Silberdrahtnetz verwendet, welches horizontal nur wenig unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befand. An diesem wurde das Brom gebunden. Eine derartige Anode war nach der Elektrolyse stets stark activ, fast

in allen Fällen stärker als der Anfangsactivität der Kathode nach beendeter Elektrolyse entsprach. Während aber letztere Activität mehrere Tage lang bis zu ihrem Maximum anstieg, sank die Activität der Anode in etwa 24 Stunden bis zum Verschwinden: an der Kathode ist Radium abgeschieden, an der Anode nur inducirte Activität.

8. In der oben citirten Arbeit über elektrolytische Trennung von Baryum, Strontium, Calcium ist gezeigt worden, dass der Eintritt einer merklichen Ausbeute an Amalgam ausser von dem Entladungspotential noch von der Zersetzungs-Geschwindigkeit des Amalgams abhängt. Bis zu einem bestimmten Potential ist die Ausbeute auch bei merklichem Stromdurchgange Null, bis die Abscheidungs-Geschwindigkeit die Zersetzungs-Geschwindigkeit überschreitet. Dasselbe wurde hier wiedergefunden. Bei einem Strom von 10^{-6} Amp. auf ca. 4 qcm Kathodenfläche war nach einer halben Stunde kein Amalgam vorhanden, bei 10^{-4} Amp. war nach wenigen Minuten Amalgam-Bildung eingetreten. Dabei war aus dem Auftreten von Gasblasen zu ersehen gewesen, dass auch im ersten Falle nicht der Reststrom mehr die Leitung übernommen hatte.

War aber die kritische Spannung überschritten, so zeigte sich mit grosser Genauigkeit Proportionalität zwischen Activität der Abscheidung und durchgegangener Strommenge.

Zur Erzielung dauernder Amalgambildung muss also die Abscheidungsgeschwindigkeit die Zersetzungs-Geschwindigkeit überschreiten. So kommt es, dass man gezwungen ist, über das Entladungspotential beträchtlich hinauszugehen. Und da — wie oben erörtert — selbst bei grosser Differenz der Entladungspotentiale von Radium und Baryum in Folge der ungünstigen Concentrationsverhältnisse der untere Werth dem oberen genähert wird, so ist erklärlich, dass wohl ein Ueberwiegen des Radiums im Niederschlag gegenüber dem Baryum, bisher aber nicht eine elektrolytische Trennung des Radiums vom Baryum — entsprechend der bei Calcium, Strontium, Baryum — durchgeführt werden konnte. Die Aussicht dazu würde zunehmen, wenn es gelänge, die Zersetzungsgeschwindigkeit herabzusetzen. Anwendung tieferer Temperatur führte nicht weiter, wohl aber ist es möglich, sich zur elektrolytischen Amalgambildung nicht wässeriger Lösungen zu bedienen.

Von den versuchten Lösungsmitteln erwies sich am besten geeignet der Methylalkohol. Allgemein zeigte sich hier die Amalgambildung bei weitem besser als in wässriger Lösung. Während sich die Amalgambildung in wässriger Lösung sehr bald an dem Aussehen des Quecksilbers kenntlich macht, bleibt dieses in Lösungen von Methylalkohol unverändert spiegelblank. Man erkennt erst nach Beendigung

der Elektrolyse und nach dem Zufügen von verdünntem wässrigem Bromwasserstoff an der heftigen Zersetzung, die stattgefundene Amalgambildung. In dieser Weise sind Versuche ausgeführt worden, die zu einer weitergehenden Anreicherung von Baryum an Radium geführt haben.

Die hieran sich knüpfenden Versuche, aus dem Amalgam durch Destillation das Quecksilber zu entfernen [1]) und dann durch weitere Temperaturerhöhung eine Scheidung von Radium und Baryum zu ermöglichen, haben ein bestimmtes Resultat bisher noch nicht ergeben.

9. In dem Radium-Baryum-Amalgam hat man zum ersten Mal das Radium in metallischer Form, und es lag nahe, Versuche darüber anzustellen, ob sein Verhalten in diesem Zustande sich von dem in seinen Verbindungen unterscheidet. Es wurde zunächst geprüft, ob die Activität des frisch hergestellten, metallischen Radiums wie die des in Verbindungen ausgefällten, erst langsam anwächst. Die oben erwähnten Amalgam-Präparate waren sämmtlich an der Luft oder im Exsiccator getrocknet, sodass das Radium schliesslich als Hydroxyd bezw. als Carbonat an dem Quecksilber vorhanden war. Jetzt wurde das aus methylalkoholischer Lösung hergestellte Amalgam, nachdem es mit Methylalkohol gewaschen, aber nicht getrocknet war, in ein Glasgefäss gebracht, dessen Boden von einem kurzen Platindraht durchsetzt war. Seitlich war ein Stopfen eingesetzt, durch welchen ein zweiter Platindraht, der zur Isolation in ein Bernsteinrohr eingekittet war, hindurchgeführt wurde. Die Drähte führten zum Elektrometer bezw. zur Erde. Ein oben eingefügter, von zwei Glasröhren durchsetzter Stopfen ermöglichte Durchführung von Wasserstoff durch das Gefäss. Der Methylalkohol verdampfte, und das Gefäss blieb mit Wasserstoff gefüllt. Das Amalgam erhielt sich in Folge dessen blank, das Radium also metallisch. Die Messung am Elektrometer ergab, dass beim metallischen Radium, ebenso wie bei den Radiumverbindungen, während mehrerer Tage Zunahme der Activität bis zu einem Maximum erfolgt.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

---

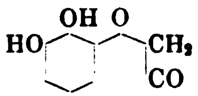
[1]) Vergl. M. Guntz, Sur la préparation du baryum. Bulletin de la Soc. chim. [3] 29, 438 [1903].

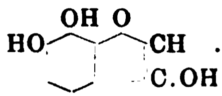
124. W. Feuerstein und K. Brass: Ueber Dioxy-cumaranon.

(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

Das Dioxycumaranon wurde zuerst von v. Nencki dargestellt [1]) und zwar aus Chlorgallacetophenon durch Kochen mit Kreide und Wasser, und von ihm Anhydroglykopyrogallol benannt. Die Darstellung des Chlorgallacetophenons durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Monochloressigsäure mit Pyrogallol und Phosphoroxychlorid beschrieb derselbe Forscher schon im Jahre 1869. Wir haben das Dioxycumaranon etwas eingehender untersucht und lassen die Ergebnisse unserer Untersuchungen als Ergänzung der ziemlich knappen, bisherigen Literatur dieses Körpers folgen.

Unter der Voraussetzung, dass das Dioxycumaranon wie ähnlich constituirte Körper bei gewissen Reactionen die Enolform annimmt, kann man ihm zwei Constitutionsformeln geben:





.

Folglich müsste es z. B. beim Acetyliren entweder eine Diacetyl-, oder eine Triacetyl-Verbindung geben.

Erstere, vom Molekulargewicht 250 (für $C_{12}H_{10}O_6$), enthält C 57.60 und H 4.00, Letztere mit dem Molekulargewicht 292 (für $C_{14}H_{12}O_7$) C 57.53 und H 4.10. Die Unterschiede in den procentualischen Zusammensetzungen liegen also innerhalb der analytischen Fehlergrenzen, und es lässt sich demnach durch eine Elementaranalyse nicht entscheiden, ob man es mit einer Diacetyl-, oder mit einer Triacetyl-Verbindung zu thun hat. Zur Entscheidung dieser Frage schlugen wir daher einen anderen Weg ein und versuchten den Gehalt an Essigsäure (48 pCt. für eine Diacetyl- und 61.64 pCt. für eine Triacetyl-Verbindung) der in Frage stehenden Acetylverbindung zu bestimmen. Wir verseiften sie zu diesem Zwecke mit der für eine Triacetylverbindung berechneten Menge Natronlauge und unterwarfen diese alkalische Lösung der Destillation mit Phosphorsäure; das Destillat, welches die ausgetriebene Essigsäure enthält, wurde in $^n/_{10}$-Natronlauge geleitet und der Ueberschuss an $^n/_{10}$-Alkali mit $^n/_{10}$-Salzsäurezurücktitrirt. Drei Versuche ergaben jedoch Zahlen (73.94, 54.53 und 66.26 pCt. Essigsäure), welche von den theoretischen weit abwichen und uns zu dem Schluss führten, dass das Dioxycumaranon bei dieser Destillation vollständig zersetzt zu werden scheint.

So war es also unmöglich, die Frage zu lösen; doch sind wir schliesslich auf andere Weise zu einem aufklärenden Resultat gelangt. Acetylirt man Dioxycumaranon mit Chloracetylchlorid, so muss entweder eine Dichlordiacetyl- oder eine Trichlortriacetyl-Verbindung entstehen; die procentualen Gehalte dieser beiden Körper an Chlor

[1]) Journal der Russischen chemischen Gesellschaft 25, 122.

sind von einander so verschieden (22.26 und 26.92 pCt.), dass sie durch eine Chlorbestimmung mit Leichtigkeit erkannt werden können. Die Analyse sprach für eine Dichloracetylverbindung, und es ist daher anzunehmen, dass auch das chlorfreie (mit Acetanhydrid und Natriumacetat dargestellte) Acetylderivat des Dioxycumaranons eine Diacetylverbindung ist; das heisst mit anderen Worten, das Dioxycumaranon ist nicht im Stande, in die Enolform überzugehen. Uebrigens haben schon J. Brühl und P. Friedländer im Falle eines Monoxycumaranons (des 5-Oxycumaranons) beobachtet, dass dieses beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid nur eine Monoacetylverbindung giebt [1]).

Darstellung.

50 g Pyrogallol, 40 g Monochloressigsäure und 40 g Phosphoroxychlorid werden in einem Rund- oder Steh-Kolben auf 60—70° erwärmt, indem man die Masse mit einem Rührer ständig in Bewegung erhält. Als Erwärmungsbad benützt man am vortheilhaftesten eine mit Wasser gefüllte grössere Porzellanschale. Nachdem man 5—6 Stunden erwärmt hat, wird das Gemisch so zähflüssig, dass sich der Rührer nicht mehr bewegen kann. Nun hört man mit dem Erwärmen auf, lässt das Reactionsgemenge erkalten, giebt fein verriebenes Eis hinzu und schüttelt tüchtig durch. Sobald das Eis geschmolzen ist, kocht man vorsichtig auf, um die Masse aus dem Gefäss herauszubringen. Man giesst alles in eine Porzellanschale, setzt noch ungefähr einen halben Liter Wasser zu und kocht so lange, bis alles in Lösung ist. Die siedend heisse Lösung wird filtrirt und mindestens 12 Stunden (z. B. über Nacht) stehen gelassen. Das Product krystallisirt in braunen Nadeln aus und zwar fast immer in zwei Theilen. Wenn man also die Mutterlauge der ersten Krystallisation weitere 12 Stunden stehen lässt, so findet man nach dieser Zeit abermals eine beträchtliche Menge Chlorgallacetophenon ausgeschieden. Die Ausbeute beträgt 55 pCt. der Theorie.

Das so erhaltene Chlorgallacetophenon kann direct zur Darstellung des Dioxycumaranons verwendet werden.

35 g Chlorgallacetophenon werden in einer grossen Porzellanschale in etwa 3 L Wasser gelöst. Zu dieser Lösung giebt man beiläufig dieselbe Menge Kreide, also gleichfalls 35 g und erhitzt nun während 2 Stunden zum starken Sieden, wobei man das verdampfende Wasser mehrmals ersetzen muss. Schliesslich filtrirt man siedend heiss, säuert das Filtrat mit etwas Essigsäure an und dampft es auf dem Wasserbade bis auf ungefähr $^3/_4$ Liter ein. Nach dem Erkalten ist das Dioxycumaranon vollständig auskrystallisirt. Die Ausbeute beträgt gegen 90 pCt. der theoretischen.

Eigenschaften.

Das rohe Dioxycumaranon bildet braungraue Krystalldrusen vom Schmp. 226° (Nencki giebt den Schmp. 224° an). Zur Reinigung genügt es, dasselbe ein Mal aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umzukrystallisiren.

---

[1]) Diese Berichte 30, 297 [1897].

Es zeigt dann den auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bleibenden Schmp. 229° und bildet ganz schwach gelb gefärbte Krystalldrusen. In Wasser und Alkohol ist es in der Wärme gut löslich, in Aether unlöslich. Von verdünnter oder concentrirter Natronlauge wird es in der Kälte mit gelber, beim Erwärmen von Ersterer mit olivgrüner, von Letzterer mit brauner Farbe gelöst. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine gelbe, beim Verdünnen mit Wasser farblos werdende Lösung. Eine gewöhnliche oder ammoniakalische Silbersalzlösung wird unter Spiegelbildung reducirt; zunächst erhält man das dunkelgrüne Silbersalz, welches aber schon in der Kälte, besser beim gelinden Erwärmen, in metallisches Silber übergeht. Eine Lösung von Dioxycumaranon giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen grüngelben Bleilack und mit Zinnchlorür einen gelben Zinnlack.

Kocht man eine concentrirte alkoholische Lösung von Dioxycumaranon unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade, so färbt sich die Lösung bald fuchsinroth und wird unter Abscheidung eines dunkelvioletten Niederschlages schliesslich blutroth. Der hier sich bildende Körper schmilzt über 300°, ist in Alkohol und Eisessig sehr leicht löslich, in Wasser, Aether und Benzol unlöslich. Da es uns nicht gelang, ihn in analysenreiner Form und in genügender Menge zu beschaffen, so können wir uns nicht mit Bestimmtheit über seine Natur äussern, vermuthen aber, dass in dieser Verbindung ein inneres Condensationsproduct des Dioxycumaranons vorliegt. Letzteres weist dieselbe Atomgruppirung $.CO.CH_2.$ auf, die das Indandion enthält und ist daher jedenfalls sowie dieses im Stande, innere Condensationen einzugehen. Im Falle des Indandions sind von Wislicenus, Kostanecki-Laczkowski und Blum das Anhydrobisindandion, das Dianhydrotrisindandion und das Tribenzoylenbenzol dargestellt worden; möglicher Weise liefert auch Dioxycumaranon ein *Anhydrobisdioxycumaranon*, ein *Dianhydrotrisdioxycumaranon* und ein *Tridioxyphenoxylenbenzol*. Danach wäre die oben erwähnte, nicht analysirte Substanz, die sich aus Dioxycumaranon beim Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure bildet, entweder eines dieser drei, oder ein Gemisch zweier oder aller drei möglichen Condensationsproducte.

Die Gegenwart der Carbonylgruppe sollte dem Dioxycumaranon die Eigenschaft verleihen, sich mit Phenylhydrazin zu einem Phenylhydrazon und mit Hydroxylamin zu einem Oxim zu verbinden. Im Gegensatze zum Indandion scheint es jedoch diese Eigenschaft nicht zu besitzen, denn es war uns unmöglich, ein Hydrazon oder Oxim darzustellen.

Ebenso waren alle unsere Versuche, das Dioxycumaranon zu methyliren, vergebens. Beim Behandeln mit Jodmethyl oder mit Dime-

thylsulfat (in Gegenwart von Alkali) in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur, verschmiert das Dioxycumaranon, und aus dem Endproduct lässt sich nichts isoliren. Das Silbersalz des Dioxycumaranons mit Jodmethyl umzusetzen, scheiterte an der überaus leichten Zersetzbarkeit dieses Salzes, und Erhitzen des Bleisalzes mit Jodmethyl im Druckrohr bei Wasserbadtemperatur ergab nach tagelangem Gang viel unangegriffenes Bleisalz, Bleijodid und endlich eine braune, wasserlösliche Substanz, die in Alkali leicht löslich war. Das Bleisalz des Dioxycumaranons wurde analysirt und zwar ergaben 310 mg Substanz 184.5 mg Bleioxyd.

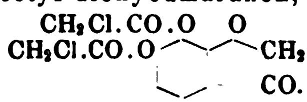
$C_8H_4O_4Pb$. Ber. Pb 55.70. Gef. Pb 55.25.

Diacetyl-dioxycumaranon, $C_{12}H_{10}O_6$.

Man erhält es aus Dioxycumaranon nach dem gewöhnlichen Acetylirungsverfahren mittels Acetanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat. Es ist in Wasser beim Erwärmen theilweise, in Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich, in Eisessig am leichtesten. Von verdünnten oder concentrirten Alkalien wird es erst beim Erhitzen vollständig verseift. Analysenrein bekommt man es, wenn man das Rohproduct aus verdünntem Alkohol ($C_2H_6O : H_2O = 1 : 1$) oder aus Ligroïn umkrystallisirt. Es bildet dann feine, fast farblose Nädelchen vom Schmp. 106°.

Ber. C 57.60, H 4.00.
Gef. » 57.25, » 4.19.

Di-chloracetyl-dioxycumaranon, $C_{12}H_8O_6Cl_2$.



Zu seiner Darstellung löst man 1 Mol.-Gew. Dioxycumaranon in 2 Mol.-Gew. Natronlauge und giebt zu dieser Lösung unter beständigem Schütteln und Kühlen 2 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid allmählich zu. Das Product fällt sofort in Form eines braunen Niederschlages. In Wasser ist es schwer, in Alkohol leicht löslich. Aus Ligroïn umkrystallisirt, bildet es zarte, weisse Blättchen, die bei 168° schmelzen.

Ber. Cl 22.26. Gef. Cl 22.05.

Mülhausen i. E. Chemieschule.

125. W. Feuerstein und K. Brass: Condensationsproducte des Dioxy-cumaranons mit Aldehyden.

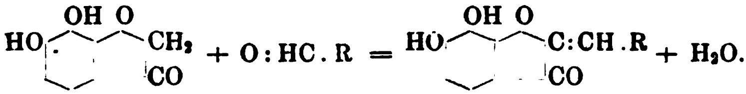
(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

Das Nencki'sche Anhydroglykopyrogallol oder Dioxycumaranon lässt sich analog dem

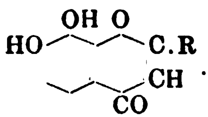
$$\text{Cumaranon, } C_6H_4{<}^{O}_{CO}{>}CH_2, \text{ Pseudoindoxyl, } C_6H_4{<}^{NH}_{CO}{>}CH_2,$$

$$\text{Indanon, } C_6H_4{<}^{CH_2}_{CO}{>}CH_2, \text{ und Indandion, } C_6H_4{<}^{CO}_{CO}{>}CH_2,$$

mit Aldehyden in folgender Weise zu ungesättigten Ketonen condensiren:



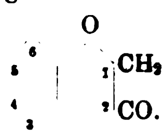
Mit dieser Gleichung schliessen wir uns den Anschauungen von Kostanecki[1]) an, während P. Friedländer[2]) der Ansicht war, dass die entstehenden Körper Flavonderivate seien und demnach folgende Constitution besässen:



Von den genannten Autoren sind schon eine Reihe derartiger Condensationsproducte beschrieben worden. Im Folgenden sollen noch einige neue Vertreter dieser interessanten Farbstoffklasse hinzugefügt werden. Dank der Gegenwart der zwei benachbarten Hydroxylgruppen sind alle diese Körper Metall-Beizfarbstoffe. Diejenigen, welche im Kerne des Aldehydes eine Amidogruppe enthalten, färben auch tannirte Baumwolle an.

Benzal- und Cinnamyliden-Dioxycumaranone.

Eine Nomenclatur der Derivate und Substitutionsproducte des Cumaranons haben Stoermer und Bartsch vorgeschlagen[3]), indem sie die Kohlenstoffatome folgendermaassen numerirten:



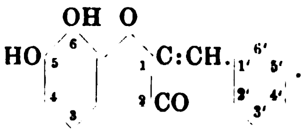
---

[1]) Kesselkaul und Kostanecki, diese Berichte 29, 1886 [1896].

[2]) Friedländer und Rüdt, diese Berichte 29, 878 und 1751 [1896]; Friedländer und Löwy, diese Berichte 29, 2434 [1896].

[3]) Diese Berichte 33, 3176 [1900].

Darnach wäre die Verbindung, welche bei der Herstellung aller hier beschriebenen Körper den Ausgang bildete — ein Dioxyphenylenmethylenketonoxyd — das 5.6-Dioxycumaranon, welches wir aber immer nur kurz »Dioxycumaranon« nennen. Die Namen seiner von uns dargestellten Condensationsproducte mit Aldehyden bilden wir auf Grund folgender Numerirung für das Einfachste derselben:



Ausführung der Condensationen.

Aequimolekulare Mengen des Dioxycumaranons und des Aldehyds werden jede für sich in möglichst wenig Alkohol aufgelöst. Die gemischten Lösungen werden am Rückflusskühler erhitzt und mit etwas rauchender Salzsäure versetzt. Gleich nach Zugabe der Salzsäure schlägt die Farbe der Lösung um, ein Zeichen, dass die Vereinigung des Dioxycumaranons mit dem Aldehyd sofort eintritt. Ist das Condensationsproduct in Alkohol schwer löslich, so scheidet es sich auch alsbald krystallinisch aus; man hört mit dem Erwärmen auf, lässt zur vollständigen Auskrystallisation erkalten und saugt danach das Product ab. In Alkohol leicht lösliche Condensationsproducte werden durch Eingiessen in Wasser gefällt. Die Amidoderivate bleiben, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist, gewöhnlich gänzlich gelöst und werden in diesem Falle isolirt, indem man die salzsaure Condensationsflüssigkeit mit verdünntem Ammoniak vorsichtig neutralisirt. War hingegen die Lösung stark concentrirt, so krystallisirt nach beendeter Condensation in der Kälte das Chlorhydrat des betreffenden Productes aus, welches man abfiltrirt und durch Uebergiessen mit warmem Wasser zersetzt; aus der Mutterlauge des Chlorhydrats kann man eventuell durch Neutralisiren den Rest gewinnen. Die Ausbeuten sind bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien sozusagen quantitativ.

Untersucht wurden insbesondere die Condensationsproducte mit Dimethylamidobenzaldehyd, *o*-, *m*-, *p*-Nitrobenzaldehyd, Nitrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd, *o*-Chlor-, *p*-Methyl-, *p*-Methoxy-Benzaldehyd, Zimmtaldehyd, *p*-Nitro- und Dimethyl-*p*-amido-Zimmtaldehyd. Von diesen Körpern waren diejenigen mit Dimethyl-*p*-amido- und *m*-Nitro-Benzaldehyd schon von Friedländer und Löwy dargestellt worden, unter Anwendung von Chlorgallacetophenon. Die von diesen Autoren angegebenen Schmelzpunkte sind erheblich niedriger als die von uns gefundenen.

4'-Dimethylamidobenzal-dioxycumaranon, $C_{17}H_{15}O_4N$.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Umkrystallisirt wird es am besten aus Anisol und bildet dann blauviolet schimmernde Kryställchen (Schmp. 281°), die in Alkali mit blutrother, in concentrirter Schwefelsäure mit oranger Farbe löslich sind. Seine Aether, sowie seine Anisollösung zeigen Fluorescenz. Färbt auf Baumwolle Aluminiumbeize rothbraun, Eisenbeize braun und Tannin hellroth, gechromte Seide orange.

Ber. C 68.68, H 5.05, N 4.71.
Gef. » 68.92, » 5.15, » 4.60.

Friedländer und Löwy[1]) geben den Schmelzpunkt dieses Körpers zu 203° an.

4'-Dimethylamidobenzal-diacetyl-dioxycumaranon, $C_{21}H_{19}O_6N$.

Dargestellt wird es, wie auch alle noch folgenden Acetylverbindungen, aus der Muttersubstanz durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in Form schwach violet glänzender Nadeln, die bei 215° schmelzen. Entsprechend seiner Constitution färbt dieser Körper wohl tannirte Baumwolle, und zwar lebhaft roth, Beizen aber nicht an.

Ber. N 3.67. Gef. N 3.81.

4'-Nitrobenzal-dioxycumaranon, $C_{15}H_9O_6N$.

Hier ist schon das Rohproduct so rein, dass es zur Analyse nicht umkrystallisirt zu werden braucht. Der Körper löst sich in Alkali mit tief indigoblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und ist auch in Wasser und Alkohol in der Wärme leicht löslich. Aus einem Gemisch der beiden Letzteren umkrystallisirt, bildet es goldbroncefarbene Nadeln, die bei 360° noch nicht schmelzen. Gechromte Seide wird braun, eisengebeizte Baumwolle gleichfalls braun und aluminiumgebeizte Baumwolle rothbraun gefärbt.

Ber. C 60.20, H 3.01, N 4.68.
Gef. » 60.55, » 3.33, » 4.64.

4'-Nitrobenzal-diacetyl-dioxycumaranon, $C_{19}H_{13}O_8N$.

Hellbraune Krystalle, die in Alkohol schwer, leichter in Eisessig löslich sind. Schmp. 219°.

Ber. N 3.65. Gef. N 4.08, 3.85.

---

[1]) Diese Berichte 29, 2434 [1896].

3'-Nitrobenzal-dioxycumaranon, $C_{15}H_9O_6N$.

Das gelbbraune Rohproduct, aus 90-procentiger Essigsäure umkrystallisirt, liefert feine, gelbe Krystallnadeln vom Schmp. 274°. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother, Alkalien mit rothvioletter Farbe. (Schmp. 219—221° nach Friedländer und Löwy.)

Die Färbungen, welche dieser Körper erzeugt, sind bedeutend lebhafter als die des 4'-Nitroderivates. Gechromte Seide wird rothbraun, mit Aluminium gebeizte Baumwolle schön orange und eisengebeizte Baumwolle tief-, fast grünstichig braun gefärbt.

Ber. N 4.68. Gef. N 4.88.

2'-Nitrobenzal-dioxycumaranon, $C_{15}H_9O_6N$.

Ist in Alkalien mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Es sind also die Färbungen der Lösungen aller drei Nitroderivate in concentrirter Schwefelsäure gleich, während ihre alkalischen Lösungen merklich verschieden gefärbt sind.

In Alkohol und Eisessig leicht löslich; feine, gelbe Nadeln. Schmp. 278°. Die auf Beizen erzeugten Töne sind viel matter und unreiner als die des 3'-Nitroderivates.

Ber. N 4.68. Gef. N 4.67.

4'-Dimethylamido-3'-nitro-benzal-Dioxycumaranon, $C_{17}H_{14}O_6N_2$.

Bildet feine, rothe Nadeln, die in Aether unlöslich, in Alkohol sehr leicht und in Wasser erst beim Erwärmen löslich sind. In Alkali geht es mit kirschrother, in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe in Lösung. Schmp. über 250°.

Die Töne seiner Ausfärbungen auf den schon mehrfach erwähnten Beizen liegen zwischen denen der drei Nitrokörper und denen des 4'-Dimethylamidoderivates: auf Eisen ein gelbstichiges Braun, auf Aluminium ein lebhaftes Orange und auf Chrom ein lichtes Braun. Auch tannirte Baumwolle färbt es, und zwar gelb; es ist aber sehr leicht möglich, dass wir es in diesem Falle mit dem Antimonlack unseres Körpers zu thun haben, denn seine Acetylverbindung zieht garnicht mehr auf Tannin, während doch z. B. die Acetylverbindung des 4'-Dimethylamidoderivats — welche sich von Ersterer nur durch das Fehlen der Nitrogruppe unterscheidet — Tannin noch gut anfärbt. Wahrscheinlich ist es der Eintritt der Nitrogruppe, welcher den basischen Charakter dieser Verbindung so herabdrückt und ihr dadurch die Fähigkeit, sich mit Tannin zu verbinden, entzieht.

Ber. N 8.18. Gef. N 8.03.

Der 3-Nitro-4-dimethylamidobenzaldehyd wurde uns von Hrn. Dr. J. Demant in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt.

4'-Dimethylamido-3'-nitrobenzal-Diacetyl-dioxycumaranon, $C_{21}H_{18}O_8N_2$.

Bildet gelbrothe Krystalle vom Schmp. 212°. Sie sind in Wasser und Alkohol beim Erwärmen nur sehr schwer löslich, in Aether unlöslich.

Wie bereits hervorgehoben, hat dieser Körper zufolge des sauren Einflusses der Nitrogruppe keine Affinität mehr für Tannin.

Ber. N 6.57. Gef. N 6.55.

2'-Chlorbenzal-dioxycumaranon, $C_{15}H_9O_4Cl$.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln oder Blättchen; Erstere zeigen einen goldgelben, Letztere einen grünen Schimmer. Schmp. 253°. Alkali löst mit kirschrother, concentrirte Schwefelsäure mit rothgelber Farbe.

Er färbt Aluminiumbeize orange, ähnlich wie das 4'-Dimethylamido-3'-Nitroderivat, Eisenbeize braun und gechromte Seide fast genau so, wie die 4'-Dimethylamidoverbindung, nämlich intensiv orange.

Ber. Cl 12.15. Gef. Cl 12.33.

4'-Methylbenzal-dioxycumaranon, $C_{16}H_{12}O_4$.

Grüngelb glänzende Krystallschuppen, die bei 276° schmelzen. In Aether, Benzol schwer, in Wasser, Alkohol leicht löslich. Verdünnte Natronlauge giebt eine fuchsinrothe, concentrirte Schwefelsäure eine eosinrothe Lösung.

Eisengebeizte Baumwolle wird olivgrün, aluminiumgebeizte grünstichig gelb und mit Chrom gebeizte Seide grünstichig orange gefärbt. Das Charakteristische aller dieser Färbungen ist ihr Stich in's Grüne, den wir beim 4'-Methoxyderivat wieder finden.

Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 71.57, » 4.59.

4'-Methoxybenzal-dioxycumaranon, $C_{16}H_{12}O_5$.

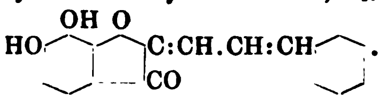
Feine, goldgelbe Nädelchen, Schmp. 252°. Gegen Lösungsmittel verhält es sich so wie das Tolylderivat. In concentrirter Schwefelsäure ist es mit eosinrother, in verdünntem Alkali mit kirschrother Farbe löslich.

Concentrirtes Alkali, welches in der Kälte keine Einwirkung ausübt, zersetzt beim Erwärmen vollständig, wobei man den Geruch nach Anisaldehyd deutlich wahrnimmt. Jedenfalls wird die Verbindung unter dem Einfluss des concentrirten Alkalis an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Färbeeigenschaften wie beim Tolylderivat. Die Töne, welche diese beiden Körper erzeugen, sind ganz

und gar die gleichen, es ist also auf die färbenden Eigenschaften dieser Körper ohne Einfluss, wenn eine CH_3-Gruppe durch eine OCH_3-Gruppe ersetzt ist.

Ber. C 67.60, H 4.22.
Gef. » 67.40, » 4.55.

Cinnamyliden-dioxycumaranon, $C_{17}H_{12}O_4$.



Der Körper bildet glitzernde, gelbe Krystallschüppchen, die bei 236° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit tiefvioletter, concentrirte Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe. Concentrirte Natronlauge greift erst beim Erwärmen an, wobei ein deutlich wahrzunehmender Geruch nach Zimmtaldehyd auftritt, da der Körper bei der dem Fünfring benachbarten Doppelbindung gespalten wird. Das Cinnamylidendioxycumaranon ist ein viel kräftigerer Farbstoff, als das Benzaldioxycumaranon. Die Töne seiner Färbungen auf mit Aluminium und Eisen gebeizter Baumwolle — ein sehr lebhaftes Orange und ein reines Braun — sind ebenso kräftig wie die der entsprechenden Färbungen einiger substituirter Benzaldioxycumaranone. Auf gechromter Seide erzeugt es ein rothstichiges Braun, welches die analogen Färbungen aller substituirten Benzaldioxycumaranone, mit Ausnahme des 4'-Nitrobenzaldioxycumaranons, an Intensität übertrifft.

Ber. C 72.86, H 4.28.
Gef. » 72.00, 72.91, » 4.53, 4.44.

4'-Nitrocinnamyliden-dioxycumaranon, $C_{17}H_{11}O_6N$.

Es bildet dunkelrothe, dem 4'-Dimethylamidoderivat sehr ähnliche Krystallblättchen mit blauviolettem Flächenschimmer. Schmp. gegen 265°. Alkali löst mit dunkelgrüner, concentrirte Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe. In Wasser, Alkohol und Aether ist es löslich.

Von allen in dieser Abhandlung beschriebenen Dioxycumaranonen ist das 4'-Nitrocinnamylidendioxycumaranon das farbkräftigste. Ein tiefes Braun erzeugt es auf gechromter Seide; mit Aluminium gebeizte Baumwolle wird roth, mit Eisen gebeizte braunviolet gefärbt.

Ber. N 4.30. Gef. N 4.10.

4'-Dimethylamido-cinnamyliden-Dioxycumaranon, $C_{19}H_{17}O_6N$.

Es stellt schillernde, dunkelviolette Kryställchen vom Schmp. 262° dar, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Die ätherische Lösung fluorescirt, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist orange-

roth, die in verdünntem Alkali kirschroth. Es ist ein viel kräftigerer und schönerer Farbstoff als das entsprechende Benzaldioxycumaranon. Ein besonders hübsches und lebhaftes Roth erzeugt es auf tannirter Baumwolle, ein etwas helleres Roth auf mit Aluminium und ein röthliches Braun auf mit Eisen gebeizter Baumwolle. Gechromte Seide wird orange gefärbt.

Ber. N 4.34. Gef. N 4.43.

4'-Dimethylamido-cinnamyliden-Diacetyl-dioxycumaranon, $C_{23}H_{21}O_6N$.

Dunkelrothe Nädelchen vom Schmp. 206°. In Aether, Alkohol und Wasser löslich. Tannirte Baumwolle wird rosa gefärbt.

Ber. N 3.44. Gef. N 3.60.

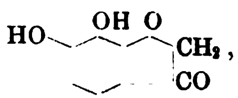
Der Dimethylparamidozimmtaldehyd, der in der Literatur noch nicht beschrieben ist, wurde uns von Hrn. Dr. A. Feder, welcher denselben dargestellt und untersucht hat, in liebenswürdiger Weise überlassen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

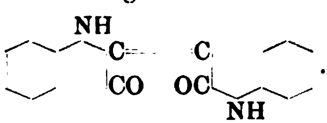
126. W. Feuerstein und K. Brass: Ueber Gallorubin.

(Eingegangen am 16. Februar 1901.)

Nach den klassischen Arbeiten A. v. Baeyer's[1]) lässt sich Indoxyl mit Isatin zu Indirubin vereinigen. Eine ähnliche Condensation findet auch zwischen Anhydroglykopyrogallol oder Dioxycumaranon,



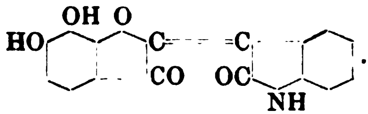
und Isatin statt und wurde zuerst von P. Friedländer und H. Rüdt ausgeführt[2]). Die von v. Baeyer für das Indirubin festgestellte Constitution ist bekanntlich die folgende:



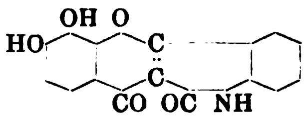
Ohne Zweifel hat daher ein aus Anhydroglykopyrogallol und Isatin gebildeter Körper eine ähnliche Constitution, ist also ein Dioxy-

[1]) Diese Berichte 16, 2199 [1883]. [2]) Diese Berichte 29, 1751 [1896].

indirubin, in welchem die Imidgruppe des Indoxylrestes durch Sauerstoff ersetzt ist:

I. 

Friedländer und Rüdt sprechen zwar von der Möglichkeit dieser Auffassung, nehmen aber aus mannigfachen Gründen die Bildung eines Pyronringes:

II. 

als wahrscheinlicher an.

Ohne von dieser Friedländer-Rüdt'schen Arbeit Kenntniss zu besitzen, haben auch wir Anhydroglykopyrogallol mit Isatin condensirt. Da unsere Resultate in einigen Einzelheiten mit denen der genannten Forscher nicht ganz übereinstimmen, und wir ausserdem eine Anzahl neuer Thatsachen beobachtet haben, glauben wir dieselben immerhin mittheilen zu dürfen.

Das Condensationsproduct bezeichnen wir, seiner Analogie mit dem Indirubin zufolge, als Gallorubin.

Gallorubin, $C_{16}H_9O_5N$.

Während das Isatin, wie auch Dioxycumaranon an und für sich schwer in Wasser löslich sind, wird ein äquimolekulares Gemenge beider von Wasser in der Siedehitze leicht aufgenommen. Man stellt sich eine derartige Lösung aus 14.7 g Isatin und 16.6 g Dioxycumaranon in 150 ccm Wasser dar, lässt sie unter Umschütteln in etwa 450 g rauchender Salzsäure einfliessen und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade. Alsbald scheidet sich aus der dunkelvioletroth gewordenen Flüssigkeit ein krystallinischer, grünschwarzer Niederschlag in dichten Massen ab, welcher aus dem Chlorhydrat des Gallorubins besteht. Die Reaction ist nach Verlauf einer Stunde vollendet. Man lässt völlig erkalten und saugt dann das Chlorhydrat scharf ab. Durch Digeriren mit kochendem Wasser wird daraus der Farbstoff in Freiheit gesetzt, wobei die Farbe des Niederschlags in's Rothe umschlägt. Die salzsäurefreie, ausgewaschene Substanz wird bei 100° getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so prachtvolle, braunrothe, prismatische Nadeln, die einen grünen Flächenschimmer besitzen. Sie enthalten 1 Molekül Krystallalkohol, welches im Trockenkasten langsam abgegeben wird; beim Aufbewahren

über concentrirter Schwefelsäure oder im luftverdünnten Raum erleiden sie keinen Gewichtsverlust.

Die im Exsiccator getrocknete Substanz verlor bei 120—130° 1. 13.50 pCt., 2. 13.39 pCt., 3. 13.37 pCt. ihres Gewichts. Theoretisch enthält $C_{16}H_9O_5N + C_2H_6O$ 13.49 pCt. C_2H_6O.

Die alkoholfreie Substanz stellt ebenfalls glänzende, braunrothe Krystalle dar, die aber kleiner sind und den grünen Flächenschimmer wesentlich eingebüsst haben. Der Schmelzpunkt lässt sich wegen der dunklen Färbung nicht genau feststellen; er liegt bei 300°. Der Körper ist ziemlich leicht in siedendem, absolutem Alkohol löslich, wird aber von wässrigem Alkohol nur äusserst schwer aufgenommen. Wasser fällt aus der alkoholischen Lösung eine voluminöse Gallerte von carminrother Farbe, die spurenweise wasserlöslich ist. Die Krystalle sind in Wasser vollkommen unlöslich. Von verdünnten Alkalien wird die Verbindung zunächst mit violetrother Farbe aufgenommen, mit mehr Alkali erhält man eine prächtig königsblaue Lösung, aus welcher concentrirte Lauge ein indigoblaues Alkalisalz niederschlägt. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft grün und entfärben sich nach einiger Zeit vollständig. Concentrirte Schwefelsäure giebt eine intensiv violet gefärbte Lösung. Das Gallorubin ist ein kräftiger Beizfarbstoff, dessen Metalllacke hauptsächlich bräunlich violet gefärbt sind; nur der Zinnlack spielt mehr in's Rothe, der Eisenlack dagegen in's Braune über. Die Ausfärbungen sind gegen Seifen wenig beständig.

$C_{16}H_9O_5N$.	Ber.	C 65.08,	H 3.05,	N 4.75.
	Gef.	» 65.51, 65.25,	» 3.57, 3.40,	» 4.87.

Triacetyl-gallorubin, $C_{22}H_{15}O_8N$.

Es entsteht bei Anwendung der üblichen Acetylirungsmethode (kurzes Kochen mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat) nur in sehr schlechter Ausbeute und mit niedrigeren Acetylirungsstufen vermengt. Glatt erfolgt die Darstellung des erschöpfend acetylirten Productes bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Condensationsmittel. Beispielsweise werden 2 g Gallorubin mit 50 g Acetanhydrid und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit während kurzer Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die Acetylverbindung als ein alsbald flockig erstarrendes, gelbes Oel ab. Sie wird behufs Reinigung in Chloroform, von welchem sie leicht aufgenommen wird, gelöst und mit warmem Alkohol gefällt. So erhält man orangegelbe, zarte Nädelchen, die in Alkalien unlöslich sind und bei 234° schmelzen. Beim Kochen mit Alkalien tritt leicht Verseifung ein.

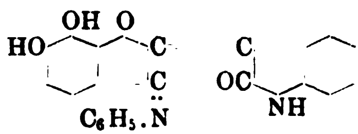
$C_{22}H_{15}O_8N$. Ber. C 62.70, H 3.55, N 3.49.
Gef. » 62.21, 62.63, » 3.90, 3.73, » 3.62.

Eine Diacetylverbindung $C_{20}H_{13}O_7N$ würde verlangen:
C 63.32, H 3.43, N 3.69.

Offenbar ist eine Acetylgruppe in den Isatinrest getreten.

Einwirkung von Anilin auf Gallorubin.

Erwärmt man Gallorubin (2 g) mit überschüssigem Anilin (15 g) kurze Zeit zum Kochen, so verschwindet die anfänglich rothe Farbe der Lösung, um einer grünlichgelben Platz zu machen. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit etwa der gleichen Menge Alkohol aufgenommen und in verdünnte Essigsäure gegossen. Dadurch erhält man die Substanz in voluminösen, krystallinischen Flocken von grünlichgelber Farbe. Sie lösen sich nur schwer in siedendem Alkohol und krystallisiren meistens erst auf Zusatz von warmem Wasser zu der eingeengten alkoholischen Lösung in kleinen, grüngelben Blättchen aus, die bei 257° schmelzen. Die im Exsiccator getrocknete Verbindung erleidet keinen Gewichtsverlust im Trockenkasten, selbst nicht bei 130°. In dieser Substanz haben wir ein Azomethinderivat nachstehender Constitution:



erwartet. Indessen zeigen die Analysen unzweifelhaft, dass eine um ein Molekül Wasser reichere Verbindung entstanden ist; Letztere entspricht dann der Zusammensetzung $C_{22}H_{16}O_5N_2$, das Azomethin wäre $C_{22}H_{14}O_4N_2$.

$C_{22}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 71.35, H 3.78, N 7.56.
$C_{22}H_{16}O_5N_2$. » » 68.04, » 4.12, » 7.22.
Gef. » 67.69, » 4.64, » 7.06.

Somit ist die summarische Gleichung, durch welche sich die Entstehung dieser Verbindung ausdrücken lässt:

$$C_{16}H_9O_5N + C_6H_5.NH_2 = C_{22}H_{16}O_5N_2.$$

Diese Thatsache bietet nichts Befremdendes, wenn man bedenkt, dass das Gallorubin die Atomverkettung

$$C_6H_5.CO.\dot{C} : \dot{C}.C_6H_5$$

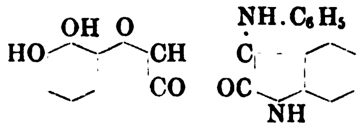
enthält, da durch Untersuchungen von **Tambor** und **Wildi**[1]) gezeigt worden ist, dass das Benzalacetophenon, welches die gleiche Anord-

[1]) Diese Berichte 31, 353 [1898].

nung der Atome aufweist, Anilin an der Stelle der doppelten Bindung nach dem wahrscheinlichen Schema:

$$C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_5 + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.CO.CH_2.\underset{NH.C_6H_5}{CH}.C_6H_5$$

anzulagern vermag. Es ist deshalb anzunehmen, dass dem Einwirkungsproduct des Anilins auf Gallorubin eine ähnliche Structur, wie etwa



zukommt. Uebereinstimmend mit seiner Constitution wollen wir ihm den Namen »Anilinodihydrogallorubin« geben.

Das Anilinodihydrogallorubin löst sich in Alkalien mit grüngelber Farbe und wird aus den alkalischen Lösungen durch Säuren unverändert ausgefällt. Bei längerem Kochen mit wässrigen oder bei kurzem Sieden mit alkoholischen Säuren wird es in die Componenten gespalten. Es stellt noch einen schwachen Beizfarbstoff dar; die Ausfärbungen erscheinen je nach der Art der Metalloxyde bräunlich bis grünlichgelb.

Mülhausen i/E., Chemieschule.

127. Arnold Reissert: Ueber die Condensation zwischen aromatischen Nitrokörpern und Verbindungen mit reactionsfähigen Methylengruppen.

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Bereits vor einer längeren Reihe von Jahren hat man die Beobachtung gemacht[1]), dass Lösungen mehrfach nitrirter Benzolderivate bei Gegenwart alkoholischer oder auch wässriger Alkalilauge intensive Färbungen zeigen, wenn man sie mit gewissen Aldehyden oder Ketonen versetzt, doch ist die Ursache des Auftretens dieser Farbenerscheinungen bisher unerforscht geblieben:

Versuche, welche ich behufs Aufklärung dieser Reactionen unternommen habe, führten mich zu folgenden Ergebnissen.

Zunächst hat sich gezeigt, dass die Farbenerscheinungen nicht als Gruppenreaction von Aldehyden bezw. Ketonen aufzufassen sind,

[1]) Janovsky, diese Berichte 24, 971 [1891]; Willgerodt, diese Berichte 25, 608 [1892]. — Béla von Bittó, Ann. d. Chem. 269, 377.

sondern dass auch andere Körper, welche bewegliche Wasserstoffatome in Gestalt einer an negative Complexe gebundenen Methylengruppe enthalten, zu den in Rede stehenden Färbungen führen; es zeigte sich nämlich, dass alkoholische Dinitrobenzollösungen, welche mit Natriumalkoholatlösungen versetzt sind, nicht nur von den von Béla von Bittó angegebenen Aldehyden und Ketonen, sondern auch durch Benzylcyanid, Malonsäureester, Cyanessigester und ähnlich constituirte Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur blau bis violettroth gefärbt werden. Im allgemeinen sind diese Färbungen wenig beständig; sie gehen bald durch roth und braunroth in reines Braun über. Diese braunen, alkalischen Lösungen werden durch Wasser nicht gefällt, wenn Natrium in genügender Menge angewendet wurde, um alles Dinitrobenzol der Reaction zugänglich zn machen.

Die wässrig-alkoholischen Lösungen geben mit Säuren versetzt tief braune Niederschläge, die Reactionsproducte sind also säureartiger Natur.

Ich will gleich vorausschicken, dass es nicht gelungen ist, die Constitution der so entstandenen Körper aufzuklären; sie scheinen äusserst complexer Natur zu sein, zeigen keine Neigung zur Krystallisation und liefern auch keine krystallinischen Umwandlungsproducte.

Versuche, welche mit Nitrobenzol, *o*- und *p*-Nitrotoluol ausgeführt wurden, zeigten, dass auch bei diesen Verbindungen unter den angegebenen Bedingungen Braunfärbung und Bildung tief gefärbter saurer Körper eintritt, doch bleibt die Reaction hier bei gewöhnlicher Temperatur auch nach tagelangem Stehen meist unvollständig; in der Hitze dagegen verläuft sie rasch und unter Umwandlung der gesammten Menge des Nitrokörpers, ohne dass die mit alkoholischer Natronlauge allein daraus entstehenden Azoxyverbindungen auch nur spurenweise im Reactionsproduct aufgefunden werden können.

Nitrobenzol und Aceton.

Setzt man zu einem Gemisch gleicher Moleküle Nitrobenzol und Aceton eine Lösung der 2 Atomen entsprechenden Menge Natrium in der zwanzigfachen Menge Aethylalkohol, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich tief roth. Bei gewöhnlicher Temperatur findet zuweilen nach einigen Stunden spontan eine heftige Reaction statt, wobei der Alkohol in's Sieden geräth und die Masse sich tief braun färbt. Beim Erhitzen im Wasserbade tritt die Reaction schon nach wenigen Minuten ein. Um die Entstehung schmieriger Nebenproducte, welche hierbei in grosser Menge auftreten, nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde der Aethylalkohol durch Methylalkohol ersetzt und ferner die Menge des Acetons erhöht, da hierdurch die Ausbeute an dem Hauptproduct der Reaction verbessert werden konnte.

Von den zahlreichen, mit verschiedenen Mengenverhältnissen ausgeführten Versuchen sei der folgende hier genauer beschrieben:

61.5 g Nitrobenzol und 120 g Aceton werden mit einer Lösung von 23 g Natrium in 300 ccm Methylalkohol versetzt. Man erwärmt die Mischung am Rückflusskühler im Wasserbade, bis der Alkohol lebhaft zu sieden beginnt, entfernt dann den Kolben vom Wasserbade und lässt die nun ruhig verlaufende Reaction nahezu zu Ende gehen. Zum Schluss wird noch etwa $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Mischung, welche sich während der Reaction tief braun gefärbt hat, wird direct mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Abtreiben des Alkohols und des überschüssigen Acetons folgt ein durch Anilin getrübtes wässriges Destillat, und zum Schluss geht eine kleine Menge Azobenzol über. An diesen Producten wurden aus den gesammten Destillaten gewonnen: 11 g Anilin, 0.5 g Azobenzol.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser auf einen Liter mehrfach filtrirt, damit halbfeste, schmierige, nach Isonitril riechende Producte entfernt werden, und die klare, braune Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Menge der so gewonnenen Säure betrug 50 g. Eine kleine Menge derselben Substanz (3 g) konnte noch aus den abfiltrirten alkaliunlöslichen Schmieren durch Anreiben mit Salzsäure, Extrahiren der nunmehr krümelig gewordenen Masse mit Natronlauge und Ansäuern der filtrirten Lösung gewonnen werden.

Das Gewicht der zurückgebliebenen alkaliunlöslichen Substanz betrug 22 g.

Da es sich im Verlauf der weiteren Versuche zeigte, dass die so dargestellte Säure noch nicht einheitlich war, wurde das beschriebene Verfahren in der Weise abgeändert, dass die alkalische, von den Schmieren befreite Reactionsflüssigkeit in der Siedehitze mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag noch mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde.

Die Filtrate der so gewonnenen »schwer löslichen Säure« setzen beim Erkalten eine undeutlich krystallinische Masse ab, welche heller und lebhafter braun gefärbt ist als die zuerst gefällte Säure und die ich als »leicht lösliche Säure« bezeichne. Ihre Menge war stets nur gering. Alle Versuche, die beiden Säuren durch Umkrystallisiren, Umlösen, Hindurchführen durch Salze u. s. w. zu reinigen, schlugen fehl; sie wurden daher direct zur Analyse gebracht.

Die Mutterlaugen der »leicht löslichen Säure«, aus denen durch Extrahiren mit Aether oder Eindampfen ein fassbares Product nicht mehr zu erhalten war, wurden mit Bromwasser versetzt, so lange das Brom verbraucht wurde.

Man erhält so einen Niederschlag, der aus mit geringen Mengen Tribromanilin verunreinigter Tribromanilidoessigsäure besteht Diese Säure ist zuerst von Schwebel[1]) durch Bromiren der Anilidoessigsäure dargestellt worden. Ihr Entdecker giebt an, sie löse sich »kaum in heissem Wasser, ebenso wenig in Säuren und Alkalien«. Die auffällige Angabe, die Säure löse sich kaum in Alkalien, beruht, wie die Untersuchung der aus Anilidoessigsäure dargestellten Säure zeigte, auf einem Irrthum. Wenn man die Säure mit starker Natronlauge oder starkem, wässrigem Ammoniak übergiesst, so erhält man allerdings keine vollständige Lösung; der Rückstand ist aber leicht in Wasser löslich und besteht aus dem im Ueberschuss des Alkalis schwer löslichen Natrium- bezw. Ammonium-Salz der Säure. Man kann diese Eigenschaft der Säure mit Vortheil zu ihrer Reinigung verwenden, wobei im vorliegenden Falle wie folgt verfahren wurde. Der durch Bromwasser erzeugte Niederschlag wird zunächst einmal aus Alkohol umkrystallisirt und die so vorgereinigte Säure in warmer, 10-procentiger Natronlauge gelöst. Beim Erkalten der nöthigenfalls durch Glaswolle filtrirten Lösung krystallisirt dann das Natriumsalz der Säure in federförmig angeordneten Nädelchen aus, die man durch Glaswolle absaugt, in Wasser löst und mit Säure zersetzt. Aus Alkohol krystallisirt die Tribromanilidoessigsäure in breiten, rosettenförmig angeordneten Nädelchen, die nach vorherigem Sintern bei 200° unter Aufschäumen und Zersetzung schmelzen. Ihr Ammoniumsalz krystallisirt aus wenig heissem Wasser in silberglänzenden Nädelchen.

Die Bildung der Tribromanilidoessigsäure giebt einen Fingerzeig für die Art, in der das Aceton unter den angegebenen Bedingungen auf das Nitrobenzol einwirkt. Sie zeigt, dass an der Nitrogruppe Condensation stattfindet, indem wahrscheinlich zunächst Natriummethylat an diese Gruppe addirt wird und dann ein Acetonrest an den Stickstoff tritt, etwa gemäss der Gleichungen:

$$C_6H_5.NO_2 + Na.O.CH_3 = C_6H_5.N \begin{cases} O \\ ONa \\ OCH_3 \end{cases} ;$$

$$C_6H_5.N \begin{cases} O \\ ONa \\ OCH_3 \end{cases} + CH_3.CO.CH_3$$

$$= C_6H_5.N \begin{cases} O \\ ONa \\ CH_2.CO.CH_3 \end{cases} + CH_3.OH.$$

Die unbeständige Stickstoffsauerstoffgruppe wird dann unter Oxydation der Methylgruppe des Acetonrestes reducirt werden:

$$C_6H_5.N \begin{cases} O \\ ONa \\ CH_2.CO.CH_3 \end{cases} = C_6H_5.NH.CH_2.CO.CHO + HONa.$$

[1]) Diese Berichte 11, 1131 [1878].

Aus einem solchen hypothetischen Ketoaldehyd könnte alsdann durch die Einwirkung des Broms Tribromanilidoessigsäure gebildet werden.

Wird die Mutterlauge der sogenannten »leicht löslichen Säure« nicht mit Brom gefällt, sondern nach dem Neutralisiren und Einengen mit Chlorcalcium versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Calciumoxalat. Man ersieht hieraus, dass das Aceton bei der Reaction zum Theil einer ausserordentlich weitgehenden Oxydation unterliegt. Dieser Umstand erschwert die Deutung der bei der Analyse der schwer löslichen und der leicht löslichen Säure erhaltenen Resultate. Dazu kommt, dass in Folge der sehr schwierigen Reinigung der Säuren stets etwas schwankende Analysenzahlen erhalten wurden. Ich lasse einige dieser Zahlen ohne weiteren Commentar hier folgen.

Analyse der schwer löslichen Säure:

0.20576 g Sbst.: 0.56248 g CO_2, 0.10004 g H_2O. — 0.25196 g Sbst.: 0.67782 g CO_2, 0.11644 g H_2O. — 0.1956 g Sbst.: 0.52846 g CO_2, 0.09982 g H_2O. — 0.2079 g Sbst.: 11.1 ccm N (11.5°, 754.5 mm). — 0.21634 g Sbst.: 10.9 ccm N (14.1°, 752 mm).

Gef. C 74.55, 73.38, 73.68, H 5.45, 5.18, 5.71, N 6.29, 5.84.

Analyse der leicht löslichen Säure:

0.16248 g Sbst.: 0.41632 g CO_2, 0.07324 g H_2O. — 0.14782 g Sbst.: 0.3757 g CO_2, 0.08484 g H_2O. — 0.15226 g Sbst.: 0.3869 g CO_2, 0.07824 g H_2O. — 0.22112 g Sbst.: 0.56212 g CO_2, 0.11606 g H_2O. — 0.15368 g Sbst.: 7.6 ccm N (13.9°, 746.5 mm). — 0.18204 g Sbst.: 8.4 ccm N (13.9°, 745 mm).

Gef. C 69.88, 69.32, 69.30, 69.33, H 5.05, 6.43, 5.76, 5.88, N 5.69, 5.30.

Analyse der Tribromanilidoessigsäure:

0.34278 g Sbst.: 0.3042 g CO_2, 0.06248 g H_2O. — 0.35176 g Sbst.: 11.6 ccm N (12°, 740.5 mm). — 0.18708 g Sbst.: 0.27496 g AgBr. — 0.15594 g Sbst.: 0.22838 g AgBr.

$C_8H_6NO_2Br_3$. Ber. C 24.74, H 1.56, N 3.62, Br 61.83.
Gef. » 24.20, » 2.03, » 3.80, » 62.55, 62.31.

m-Dinitrobenzol und Aceton.

m-Dinitrobenzol wird von Aceton bei Gegenwart von Alkalilösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch angegriffen. Hier ist die Anwesenheit von Alkohol nicht erforderlich, wie aus folgendem Versuch hervorgeht:

28 g Dinitrobenzol löste man in 100 ccm Aceton, bewegte diese Lösung durch ein Rührwerk und liess 266 ccm 5-procentiger Natronlauge (entsprechend 2 Mol. Natronhydrat auf 1 Mol. Dinitrobenzol) langsam zutropfen. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark (bis

auf 62[1]) und färbt sich zunächst violetblau, dann rothbraun und schliesslich dunkelbraun. Man setzt das Rühren so lange fort, bis die Mischung wieder erkaltet ist, und destillirt mit Wasserdampf, bis das Destillat nur noch schwach getrübt ist. Aus dem angesäuerten und eingeengten Destillat erhält man eine kleine Menge *m*-Nitranilin (Schmp. 113—114°). Die alkalische Lösung wird nach dem Abfiltriren unlöslicher Nebenproducte mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die so gewonnene Säure stellt nach dem Trocknen ein braunes Pulver dar, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war und daher direct analysirt wurde.

0.2323 g Sbst.: 0.52016 g CO_2, 0.007768 g H_2O. — 0.19718 g Sbst.: 0.44275 g CO_2, 0.006672 g H_2O. — 0.21324 g Sbst.: 27.2 ccm N (16.7°, 743 mm).

Gef. C 61.07, 61.24, H 3.79, 3.74, N 14.40.

Aus diesen Zahlen berechnet sich als einfachste empirische Formel: $C_{20}H_{14}N_4O_5$.

Ber. C 61.49, H 3.62, N 14.39.

Eine solche Verbindung könnte wiederum nur unter Aufspaltung eines Theils der Acetonmolekeln entstanden sein.

Gelinder lässt sich der Verlauf der Reaction gestalten, wenn man an Stelle der wässrigen Natronlauge wieder eine Natriumäthylatlösung verwendet. Die geringe Temperaturerhöhung lässt sich hier leicht durch Eis- oder Wasser-Kühlung vermeiden. Quantitativ durchgeführte Versuche zeigten, dass die Reaction in der Weise verläuft, dass gleiche Moleküle Aceton und Dinitrobenzol unter der Wirkung von 2 Molekülen Natriumäthylat und unter Ausscheidung von 2 Molekülen Wasser zusammentreten:

$$C_6H_4(NO_2)_2 + CH_3.CO.CH_3 = C_9H_6N_2O_3 + 2H_2O.$$

Die so entstehende Verbindung — wiederum eine braungefärbte Säure — besitzt jedoch, wie die Analyse ihres Baryumsalzes ergab, ein viel höheres Molekulargewicht, als in obiger Gleichung angenommen; sie hat wahrscheinlich die Formel $(C_9H_6N_2O_3)_3$. Sie ist wie die schwer lösliche Säure aus Nitrobenzol amorph, zersetzt sich bei höherer Temperatur und lässt sich nicht umkrystallisiren. Zu ihrer Darstellung wurde folgendermaassen verfahren:

21 g Dinitrobenzol löste man in 650 ccm absolutem Alkohol, versetzte die fast erkaltete Lösung mit einer Lösung von 5.75 g Natrium in 100 ccm absolutem Alkohol und gab zu der mit Eis gekühlten Mischung 7.25 g Aceton auf ein Mal hinzu. Die Flüssigkeit färbt sich im ersten Moment des Zusatzes tiefblau, wird dann rasch violet, roth und schliesslich tiefbraun.

Man lässt zweckmässig über Nacht stehen, verdünnt mit dem dreifachen Volumen Wasser, wobei ein vorher ausgeschiedenes Natriumsalz in Lösung geht, filtrirt von geringen Verunreinigungen ab, fällt das Product mit Salzsäure, colirt die sehr voluminöse, tiefbraune Säure, löst sie nochmals in sehr verdünnter Natronlauge, fällt wieder — diesmal in der Siedehitze — und wäscht mit heissem Wasser aus, bis im Filtrat kein Kochsalz mehr nachzuweisen ist. Die Ausbeute betrug 17 g, statt der berechneten 23.75 g.

0.22306 g Sbst.: 0.46644 g CO_2, 0.06724 g H_2O. — 0.19264 g Sbst.: 25.1 ccm N (16.5°, 743.5 mm).

$C_9H_6N_2O_3$. Ber. C 56.80, H 3.19, N 14.77.
Gef. » 57.03, » 3.38, » 14.80.

Das Baryumsalz wurde in der Weise hergestellt, dass eine Lösung der Säure in sehr verdünnter Natronlauge mit stark verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, von einem etwa entstandenen geringen Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat mit Baryumchlorid gefällt wurde. Das dunkelbraune Baryumsalz wird abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Baryumreaction im Filtrat ausgewaschen.

0.41396 g Sbst.: 0.04518 g $BaSO_4$.

$(C_{45}H_{29}N_{10}O_{15})_2Ba$. Ber. Ba 6.74. Gef. Ba 6.42.

Ganz ähnliche Producte wie das Dinitrobenzol liefern auch die Dinitronaphtaline (1.5) und (1.8), nur sind die entstehenden Säuren noch tiefer braun gefärbt und zeigen die Neigung, beim Trocknen zum Theil alkaliunlöslich zu werden.

Auch das 2.4-Dinitrophenol wurde der Einwirkung von Natriumäthylat und Aceton ausgesetzt. Setzt man Natriumäthylatlösung zu einer alkoholischen Lösung des Dinitrophenols, so entsteht sehr bald eine Krystallisation des in Alkohol schwer löslichen, gelben Dinitrophenolnatriums; hat man aber der Dinitrophenollösung vor dem Zusatz des Aethylats Aceton zugefügt, so bleibt die Krystallisation zunächst aus. Die Mischung färbt sich roth und scheidet bei genügender Concentration ein ziegelrothes, krystallinisches Natriumsalz ab. Setzt man zu der wässrigen Lösung dieses Salzes Essigsäure, so entsteht eine intensiv violetrothe Lösung, welche jedoch sehr unbeständig ist und namentlich durch Mineralsäuren rasch unter Rückbildung von Dinitrophenol zerlegt wird. Die Unbeständigkeit dieses interessanten Productes verhinderte dessen nähere Untersuchung.

Die weiteren Condensationsversuche am Dinitrobenzol, welche mit Acetophenon, Malonsäureester und Cyanessigester angestellt wurden, zeigten im allgemeinen dasselbe Bild, wie bei der Condensation mit

Aceton beschrieben wurde. Sie seien daher hier übergangen. Des Näheren will ich nur noch die Condensation zwischen

m-Dinitrobenzol und Benzylcyanid

beschreiben.

7.3 g Dinitrobenzol, gelöst in 200 ccm Alkohol, werden mit einer Lösung von 2 g Natrium in 40 ccm Alkohol versetzt und zu der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur 5 g Benzylcyanid zugefügt. Die Temperatur erhöht sich um einige Grade, und es tritt eine tiefviolette Färbung ein, die allmählich in Kirschroth übergeht. Man versetzt mit der berechneten Menge 10-procentiger Salzsäure (32 g), wodurch die Färbung nach Gelbroth umschlägt, und treibt den Alkohol sowie flüchtige Nebenproducte mit Wasserdampf ab. Es hinterbleibt ein dunkelrothes Oel, das beim Erkalten zu einer spröden, rothbraunen Masse erstarrt, die sich sehr leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und Aether, schwer in Ligroïn und Wasser löst. Sie konnte nicht krystallinisch erhalten werden und zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, sondern sintert bei etwa 50° und zersetzt sich bei ca. 97°. Sie ist stark elektrisch; alkoholische Natronlauge nimmt sie mit intensiv violetter Farbe auf. Die Ausbeute an dieser Substanz betrug 9.3 g; ihre Analyse ergab die Formel $C_{28}H_{20}N_6O_7$, entsprechend einem Product, welches aus je zwei Molekülen Dinitrobenzol und Benzylcyanid unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden ist.

$$2\,C_6H_4N_2O_4 + 2\,C_8H_7N = C_{28}H_{20}N_6O_7 + H_2O.$$

0.22248 g Sbst.: 0.49504 g CO_2, 0.07884 g H_2O. — 0.26396 g Sbst.: 34.4 ccm N (15.6°, 745 mm).

$C_{28}H_{20}N_6O_7$.	Ber. C 60.82,	H 3.66,	N 15.26.
	Gef. » 60.68,	» 3.96,	» 14.83.

Da ich nicht in der Lage bin, die Arbeit weiter fortzusetzen, übergebe ich sie der Oeffentlichkeit in der Hoffnung, dass sie vielleicht einen der Herren Fachgenossen zu weiteren Untersuchungen über die darin beschriebenen Reactionen anregen könnte.

Hrn. Dr. Unverzagt, der mich in thatkräftiger Weise bei den vorstehend beschriebenen Versuchen unterstützt hat, sage ich hierdurch meinen besten Dank.

128. C. Harries: Ueber die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation.
Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

In früheren Mittheilungen[1]) habe ich gezeigt, dass man mittels Ozon verschiedene Gruppen organischer Verbindungen oxydiren kann. Und zwar Alkohole zu Aldehyden, Jodbenzol zu Jodosobenzol, weiter besonders ungesättigte Körper unter Aufspaltung an der doppelten Bindung zu Aldehyden bezw. Ketonen. Letzterer Vorgang erschien geeignet, die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation klar zu stellen[2]).

Man muss bei der Einwirkung von Ozon auf ungesättigte Verbindungen zweierlei Reactionen unterscheiden:

I. Directe Einwirkung von Ozon auf die Substanz ohne Lösungsmittel unter Kühlung (oder in nicht dissociirenden Lösungsmitteln).

II. Einwirkung von Ozon auf die Substanz bei Gegenwart von Wasser.

Es hat sich gezeigt, dass die erste Einwirkungsart bei den ungesättigten Körpern, soweit bis jetzt beobachtet wurde, ohne Gasentwickelung zu peroxydartigen Verbindungen führt, während die zweite in vielen Fällen Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung zu Aldehyden bezw. Ketonen hervorruft, wobei meistens Wasserstoffsuperoxyd in reichlicher Menge nachweisbar ist.

Die Bildung der peroxydartigen Verbindungen scheint der Spaltung in Aldehyde bezw. Ketone bei Gegenwart eines dissociirenden Lösungsmittels voranzugehen und das Wasserstoffsuperoxyd seine Entstehung dem Zerfall der primären Producte zu verdanken. Die primär gebildeten, peroxydartigen Körper geben an und für sich nicht die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd; erwärmt man sie aber mit Wasser, so erhält man diese Reaction und die Bildung von Aldehyden ist nachweisbar.

Die einmal entstandenen Primärproducte sind aber verhältnissmässig beständig und lassen sich schwerer spalten, als wie es bei der Einwirkung des Ozons auf die Kohlenwasserstoffe direct bei Gegenwart von Wasser geschieht.

---

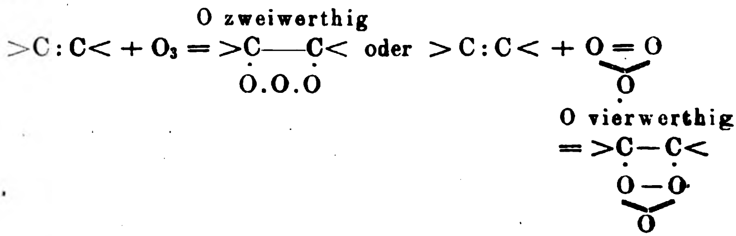
[1]) Diese Berichte 36, 1933, 2998, 3001, 3658 [1903]; 37, 612 [1904].

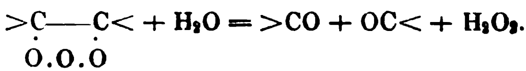
[2]) In meinem Vortrag am 8. Februar habe ich die theoretische Seite dieser Frage anders als jetzt discutirt. Durch die Entdeckung der Ozonide ist meine Anschauung wesentlich modificirt worden.

Sie bilden dicke, farblose oder hellgrüne Oele von eigenthümlichem erstickendem Geruch; dieselben sind zum Theil furchtbar explosiv, wie beim Mesityloxyd und Acroleïn, zum Theil aber nicht, z. B. bei Kohlenwasserstoffen; hier verpuffen sie nur beim Erhitzen auf dem Platinblech wie Schiesspulver, lassen sich aber mitunter im Vacuum unter 10 mm Druck ohne wesentliche Zersetzung destilliren.

Welche Zusammensetzung haben nun die durch Ozon entstehenden Peroxyde? Dieselbe festzustellen, war mit vielen Schwierigkeiten verbunden, weil die Anwesenheit der geringsten Spuren von Wasser die Reindarstellung dieser Substanzen beeinträchtigt. Andererseits ist auch die Analyse der lebhaft verpuffenden Substanzen nicht einfach. Für einige Fälle hat sich aber jetzt genau ermitteln lassen, dass an eine Doppelbindung 3 Atome Sauerstoff addirt werden. Dies gilt sowohl für Körper mit einer wie mit zwei ungesättigten Bindungen. Es lagert sich also das Molekül des Ozons O_3 einfach an. Zum Unterschied von den schon bekannten Peroxyden[1]), welche von den neuen Körpern in Bezug auf oxydirende Eigenschaften wohl noch übertroffen werden, nenne ich sie Ozonide. Noch nicht ganz klar ist die Einwirkung von Ozon auf ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe; sicher treten aber auch an diese Körper immer mehr Sauerstoffatome heran, als der Bildung von einfachen Peroxyden entsprechen würde.

Nach dem vorhandenen experimentellen Material glaube ich die Wirkungsweise des Ozons auf ungesättigte Verbindungen folgendermaassen formuliren zu können:

I.


II.


Tritt bei Gegenwart von Wasser gleich Spaltung ein, so darf die Gleichung angewendet werden, die ich schon früher aufgestellt habe:

$$\text{III.}\quad >C:C< + O_3 + H_2O = >CO + OC< + H_2O_2,$$

sie bedeutet zugleich die Ueberführung des Ozons in Wasserstoffsuperoxyd, die bisher nicht bekannt war.

[1]) Engler, Frankenstein, diese Berichte 34, 2938 [1901].

Natürlich kann das entstehende Wasserstoffsuperoxyd wieder die Spaltungsproducte weiter oxydiren, z. B. Formaldehyd zu Kohlensäure[1]), und dann kann es geschehen, dass eines davon und das Wasserstoffsuperoxyd selbst auch ganz verschwindet. Bei kleinen Operationen, wenn man Erwärmung vermeidet, ist dies indessen, soweit ich beobachtet habe, meistens nicht der Fall.

Bezüglich der Gleichung III ist noch Folgendes zu bemerken. Es ist möglich, dass weniger Wasser, als die Gleichung verlangt, zur vollständigen Spaltung nöthig ist. Man kann sich denken, dass dieselbe nach Art der katalytischen Reactionen weitergeht, wenn erst durch geringe Mengen von Wasser der Zerfall eingeleitet ist. Dieser Umstand dürfte besonders dann eintreten, wenn eines der Spaltungsproducte durch das entstehende Wasserstoffsuperoxyd gleich weiter oxydirt wird, wobei sich natürlich immer wieder das Wasser regenerirt.

Einige Beobachtungen scheinen diese Annahme zu stützen[2]).

Ob die Ozonide wirklich die oben gegebene Constitution besitzen oder nicht, wird sich später herausstellen; jedenfalls ist sie nicht unwahrscheinlich, da darin der Zerfall zu den Aldehyden und die oxydirenden Wirkungen zum Ausdruck kommen. Die Stabilität der Verbindungen erklärt sich vielleicht aus der fünfgliedrigen, ringförmigen Structur.

Wenn ich die Vorgänge bei der Oxydation durch Ozon und diejenigen bei der Autoxydation mit einander vergleiche, so komme ich zu dem Resultat, dass diese beiden Processe von einander verschieden sind, und dass die Annahme nicht zulässig ist, der Autoxydation laufe erst eine Bildung von Ozon voraus, welches dann in statu nascendi einwirke.

Ueber die Ozonerzeuger, welche ich zur Darstellung des Ozons benutzte, wie über die Apparatur, die zur Oxydation der Substanzen selbst angewendet wurde, will ich erst in einer späteren Mittheilung berichten, vorläufig bin ich noch mit der Verbesserung derselben beschäftigt.

[1]) Vergl. Blank, Finkenbeiner, diese Berichte 31, 2979 [1898] und Gersow, diese Berichte 37, 515 [1904].

[2]) Renard (Compt. rend. 120, 1177 [1895]) hat bei der Einwirkung von Ozon auf Benzol das sogenannte Ozobenzol $C_6H_6O_6$ erhalten. Aus der Bildung einer Verbindung dieser Zusammensetzung geht nicht hervor, wie das Ozon mit dem Benzol reagirt hat, es könnte ein Diozonid $C_6H_6(O_3)_2$ oder ein Triperoxyd $C_6H_6(O_2)_3$ sein. Es wäre verständlicher, wenn das Ozobenzol die Formel eines Triozonids $C_6H_6O_9$ besässe. Renard giebt nichts darüber an, ob bei Berührung des Ozobenzols mit Wasser zunächst Wasserstoffsuperoxyd und Aldehyde entstehen.

129. C. Harries und A. S. de Osa: Ueber Ozonide von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

[Aus dem I. Berl. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

Wie mehrfach erwähnt, bilden sich durch die Behandlung mancher Kohlenwasserstoffe mit Ozon bei peinlichem Abschluss von Feuchtigkeit dicke Oele, die zuerst nach ihren Reactionen als Peroxyde angesprochen wurden. In dieser Hinsicht wurden früher von dem Einen von uns Amylen, Stilben u. a. m. untersucht; es gelang indessen nicht recht, die entstehenden Producte in hinreichender Menge zu isoliren, obschon ihre charakteristischen Eigenschaften anzeigten, dass sie sich in erheblichem Maasse gebildet hatten. Es gelang nun, die primären Oxydationsproducte zu fassen, als wir nicht so flüchtige Kohlenwasserstoffe wie das Amylen, oder so schwer lösliche wie das Stilben, anwendeten, nämlich das Phenylbuten und Homologe.

Oxydation der Phenylbutene mit Ozon.

Wie wir in unserer früheren Mittheilung[1]) angegeben haben, entsteht ein Phenylbuten bei der Destillation des Phosphates des *1-Phenyl-3-aminobutans*. Wir haben auch schon einige Versuche publicirt, die darauf abzielten, die Stellung der doppelten Bindung durch Oxydation mit Ozon bei Gegenwart von Wasser zu ermitteln. Wir zeigten, dass der Kohlenwasserstoff anscheinend ein Gemisch ist von 1-Phenylbuten-(1) und ein 1-Phenylbuten-(3), da sich die Bildung von Benzaldehyd und von einem anderen Aldehyd, den wir für Hydrozimmtaldehyd hielten, beobachten liess.

Bei Wiederholung der Oxydation mit grösseren Mengen hat sich nun herausgestellt, dass kein Hydrozimmtaldehyd, sondern Phenylacetaldehyd entsteht.

In folgender Weise haben wir dies nachgewiesen.

3 g Phenylbuten wurden auf 6 g Wasser geschichtet und ca. 3 Stunden mit einem langsamen Strom von Ozon behandelt, gleichzeitig wurde Kohlensäure eingeleitet. Das anfangs oben schwimmende Oel sinkt am Schluss der Operation zu Boden. Mehrere solcher Portionen wurden vereint, das schwere Oel vom Wasser getrennt, mit Wasserdampf destillirt und das Destillat mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Letzteren wird der Rückstand mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Es wurden zwei Fractionen aufgefangen von 70—80° und 80—110° bei 12—13 mm Druck. Die Hauptmenge sott bei 80—90°. Die erste Fraction bestand hauptsächlich aus

[1]) Diese Berichte 36, 3000 [1903]; auf S. 3000 Zeile 10 von unten zu berichtigen: lies 0.0996 statt 0.946 g Sbst.

Benzaldehyd, die zweite aus Phenylacetaldehyd. Zum Nachweis wurde die von 80—90° siedende Portion nach der Vorschrift von Dollfus in das Oxim umgewandelt. Wir erhielten in entsprechender Ausbeute eine aus Petroläther in weissen Spiessen krystallisirende Substanz, welche scharf bei 103° schmilzt (Dollfus, 97—99°).

C_8H_9NO. Ber. N 10.37. Gef. N 10.09.

Hr. August Klages hatte die Freundlichkeit, uns ein Specimen eines Phenylbutens, welches er aus dem Phenylbutadiën[1]) durch Reduction gewonnen hatte, zum Vergleich zur Verfügung zu stellen. Hierbei fanden wir, dass bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffes reiner Phenylacetaldehyd entsteht; setzt man die Oxydation lange fort, so bildet sich auch etwas Phenylessigsäure. Benzaldehyd war nicht nachzuweisen. Es soll hier auf die Einzelheiten nicht näher eingegangen werden, da die Resultate Hrn. Klages zur Verfügung gestellt worden sind.

Aus diesen Versuchen geht aber hervor, dass die Methode von Klages ein ganz reines *1-Phenylbuten-(2)* liefert, während nach der unsrigen ein Gemisch von *1-Phenylbuten-(1)* und *1-Phenylbuten-(2)* gewonnen wird. Leider ist das Ausgangsmaterial von Klages, das *Phenylbutadiën*, schwer in grösseren Mengen zu erhalten. Das *Phenylbuten-(2)* von Klages giebt im Gegensatz zu unserem Kohlenwasserstoff kein Nitrosit, es scheint demnach, dass das von uns früher beschriebene Nitrosit, wie wir schon angedeutet haben, thatsächlich dem 1-Phenylbuten-(1) angehört. Es sei noch darauf hingewiesen, dass man wohl keine Methode besitzt, welche wie die Ozonoxydation mit so geringen Mengen Substanz eine solche scharfe Constitutionsbestimmung gestattet.

Ueber 1-Phenylbuten-2-ozonid.

Im Vorhergehenden ist die Lage der Doppelbindungen im Phenylbuten genau festgestellt worden. Wir haben darauf die Einwirkung von Ozon auf das Phenylbuten bei peinlichstem Ausschluss von Wasser studirt.

Hierzu wurde das Phenylbuten, sowohl nach unserer wie nach der Klages'schen Methode gewonnen, zuerst sorgfältig über Natrium destillirt und dann unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure[2]) mit völlig trocknem Ozon bei starker Kühlung durch Eis-Kochsalz behandelt. Hierbei entsteht ein dicker, farbloser Syrup — 2 g Kohlenwasserstoff brauchen etwa $2^1/_2$ Stunden Ozon-Behandlung —, wel-

---

[1]) Diese Berichte 35, 2649 [1902].

[2]) Das Einleiten von Kohlensäure hat den Zweck, Explosionen zu vermeiden; hierüber soll später berichtet werden.

ches unangenehm erstickend riecht und, auf Platinblech erhitzt, verpufft. Mit concentrirter Schwefelsäure betupft, zersetzt er sich unter Verkohlung explosionsartig, dabei tritt Geruch nach Ozon auf. Der Körper ist in Alkohol-Aether leicht, in Wasser nicht löslich, scheint sich aber in Berührung mit Alkohol und Aether zu verändern. Er setzt aus Jodkalium Jod in Freiheit, färbt fuchsinschweflige Säure, entfärbt Indigolösung. Er giebt an und für sich nicht die Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd; wird er aber mit Wasser erwärmt, so bildet sich Wasserstoffsuperoxyd, welches man nach bekannten Reactionen nachweisen kann. Ausserdem lässt sich constatiren, dass beim Erwärmen mit Wasser Spaltung unter Bildung von Aldehyd auftritt.

Zur Analyse haben wir den Syrup ca. 24 Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.1543 g Sbst.: 0.3751 g CO_2, 0.0890 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 66.30, » 6.45.

$C_{10}H_{12}O_2$. Ber. C 73.17. Gef. H 7.31.

Beim Destilliren von kleinen Portionen im Vacuum unter 11—12 mm Druck schäumt der Syrup stark auf und geht zwischen 80° und 100° als ein Liquidum über, dessen Consistenz dünnflüssiger als diejenige des Syrups ist. Die Analyse des Destillates zeigte aber, dass in der procentischen Zusammensetzung kein wesentlicher Unterschied vorhanden war.

0.1351 g Sbst.: 0.3347 g CO_2, 0.0764 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.67, H 6.67.
Gef. » 67.57, » 6.34.

Molekulargewichtsbestimmung des destillirten Körpers nach der Gefriermethode: 0.2956 g Sbst.: Benzol 24.55 g, Depr. 0.374.

$C_{10}H_{12}O_3$. Mol. Ber. 180. Gef. 161.

Weiteres über die physikalischen Eigenschaften dieses Productes soll später berichtet werden.

Die Constitution des Ozonids, welches durch Oxydation des Klages'schen *1-Phenylbutens* (2) entsteht, ist nach unserer Annahme die folgende:

$$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_3 + O_3 = C_6H_5.CH_2.\underset{|\quad\quad|}{CH.CH}.CH_3$$
$$O:O:O$$

1-Phenyl-3-methyl-buten-(2)-ozonid.

Nach derselben Methode ist unter Ausschluss von Feuchtigkeit der Kohlenwasserstoff $C_6H_5.CH_2.CH:C<^{CH_3}_{CH_3}$, welchen wir ebenfalls von Aug. Klages erhalten haben, oxydirt worden. Er ergab dabei ebenfalls ein farbloses, zähflüssiges Oel, dessen Eigenschaften denjenigen des Ersteren vollständig gleichen.

0.1599 g Sbst.: 0.414 g CO_2, 0.1037 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_3$. Ber. C 68.0, H 7.2.
Gef. » 70.6, » 7.2.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.11. Gef. H 7.92.

Die Resultate der Untersuchung über die Einwirkung des Ozons auf den Kohlenwasserstoff $C_{11}H_{14}$ bei Gegenwart von Wasser sind Hrn. Klages zur Verfügung gestellt worden.

---

130. C. Harries und Richard Weil: Ueber 2.6-Dimethyl-heptadiën-2.5-diozonid.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

I. Synthese des 2.6-Dimethyl-heptadiëns-(2.5).

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche, das Verhalten eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs mit zwei doppelten Bindungen gegenüber Ozon zu studiren, stellten wir uns das Dimethylheptadiën nach dem Grignard'schen Verfahren dar. Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Methylheptenon entsteht das *2.6-Dimethylhepten-(2)-ol-(6)*: $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(OH)(CH_3)_2$. Dieser tertiäre Alkohol liefert mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure ein Dibromid, welches nach der von A. Klages[1]) empfohlenen Methode durch Pyridin in das Dimethylheptadiën umgewandelt wird.

2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol-(6).

5 g Magnesiumband werden mit 120 g absol. Aether übergossen, worauf 30.3 g Methyljodid zugegeben werden. Wenn die Reaction vorüber ist, erwärmt man 1 Stunde auf dem Wasserbade und fügt 20 g Methylheptenon hinzu. Nach einhalbstündigem Erwärmen giesst man das Ganze vorsichtig auf 120 g 50-procentiger Essigsäure, nimmt mit

[1]) Diese Berichte 35, 2649 [1902].

Aether auf und neutralisirt den abgehobenen Aether mit Natriumbicarbonat und Wasser. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein schwach gelbes Oel vom Sdp. 73–75° unter 10.5 mm Druck. Ausbeute 20 g.

0.1911 g Sbst.: 0.5292 g CO_2, 0.2179 g H_2O.

$C_9H_{18}O$. Ber. C 75.98, H 12.76.
Gef. » 75.53, » 12.75.

$\Delta_{20^\circ} = 0.85496$, $n_{\delta 20^\circ} = 1.45062$.

Molekularrefraction ber. | ̄ 44.65, gef. 44.72.

2.6-Dimethyl-2.6-dibrom-heptan.

20 g Dimethylheptenol werden in der doppelten molekularen Menge Eisessig-Bromwasserstoff in der Kälte gelöst, wobei sich alsbald ein fester, krystallinischer Körper ausscheidet. Derselbe kann direct abfiltrirt und mit Wasser zur Reinigung gewaschen werden. Ausbeute 36 g. Er krystallisirt aus abgekühltem Methylalkohol in langen Nadeln vom Schmp. 35°. Beim Trocknen im Vacuumexsiccator verliert er stets etwas Bromwasserstoff. Man sieht aber aus den Analysen genau, dass das Dimethylheptenol mit zwei Molekülen Bromwasserstoff reagirt hat.

0.1457 g Sbst.: 0.2004 g CO_2, 0.0812 g H_2O. — 0.1059 g Sbst.: 0.1409 g AgBr.

$C_9H_{18}Br_2$. Ber. C 37.71, H 6.31, Br 55.94.
Gef. » 37.51, » 6.23, » 56.62.

2.6-Dimethyl-heptadiën-(2.5).

Kocht man dieses Dibromid mit der 5-fachen Menge wasserfreien Pyridins eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler, so wird aller Bromwasserstoff abgespalten. Zur Isolirung des Kohlenwasserstoffs wird auf eisgekühlte, fünfprocentige Schwefelsäure gegossen und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein angenehm blumenartig riechendes, farbloses Liquidum, welches erst über Magnesiumsulfat getrocknet und dann über Natrium destillirt wird. Der Siedepunkt liegt bei 140—142°; die Ausbeute beträgt 60 pCt.

0.0949 g Sbst.: 0.2993 g CO_2, 0.1096 g H_2O. — 0.0999 g Sbst.: 0.3164 g CO_2, 0.1148 g H_2O.

C_9H_{16}. Ber. C 87.01, H 12.99.
Gef. » 86.01, 86.38, » 12.92, 12.57.

$\Delta_{22^\circ} = 0.7626$, $n_{\delta 22^\circ} = 1.44361$.

Molekularrefraction ber. | ̄ 2 42.81, gef. 43.16.

Der Kohlenwasserstoff färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure nicht und giebt mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure das vorher be-

schriebene feste Dibromhydrat (Schmp. 35°) zurück; er bildet kein krystallisirendes Nitrosat und Tetrabromid. Für seine Constitution liegen nach der Entstehung aus Methylheptenon zunächst zwei Möglichkeiten vor:

$$(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \quad > \quad \text{I } (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH:C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

$$\text{II } (CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C<\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}.$$

Wir prüften, um diese Frage zu untersuchen, das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegenüber Ozon bei Gegenwart von Wasser. Das Dimethylheptadiën geht dabei zum grösseren Theil in Lösung, zum kleineren Theil bildet sich ein weisser, fester Körper. Die Lösung reducirt in der Wärme Fehling'sche Lösung, es ist also die Aldehydspaltung vor sich gegangen. Nach I müssten Malondialdehyd und Aceton, nach II Lävulinaldehyd, Aceton und Formaldehyd entstehen. Lävulinaldehyd ist nun mit der Pyrrolprobe sehr leicht zu identificiren. Wir konnten dieselbe aber höchstens in Spuren erhalten. Constitution II liegt also bestimmt nicht vor. Wahrscheinlich wird Malondialdehyd gebildet, den man bis jetzt noch schwer nachweisen kann. Darüber sollen weitere Untersuchungen folgen.

2.6-Dimethyl-heptadiën-(2.5)-diozonid.

Nunmehr liessen wir Ozon auf den Kohlenwasserstoff bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit unter Einleiten von Kohlensäure und starker Kühlung einwirken. 2 g wurden nach 2 Stunden vollständig in einen sehr zähen, krystallhellen Syrup umgewandelt, welcher ähnliche Eigenschaften, wie die in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Ozonide aufwies, nur intensiver stechend riecht, stärker als diese explodirt und stärker oxydirt. Der Syrup giebt an sich nicht die Wasserstoffsuperoxydreaction, wohl aber beim schwachen Erwärmen mit Wasser oder bei eintägigem Stehen mit Wasser in der Kälte. Die Ausbeute an dem Diozonid wäre wohl quantitativ, wenn nicht ein Theil des Kohlenwasserstoffs durch den Ozonstrom mitgerissen würde. Seine Lösung in Eisessig entfärbt nicht Brom, daraus geht schon hervor, dass beide doppelte Bindungen mit dem Ozon reagirt haben. Die Analyse, deren Ausführung ein Kunststück bedeutet, bestätigt dies. Die Substanz wurde vorher 24 Stunden im Vacuumexsiccator getrocknet.

0.2079 g Sbst.: 0.3829 g CO_2, 0.1432 g H_2O.

$C_9H_{16}O_6$. Ber. C 49.1, H 7.3.

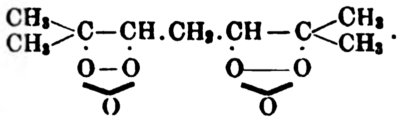
Gef. » 50.2, » 7.7.

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.4, H 8.5.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im **Beckmann'schen** Apparat.

Benzol 25.4. Sbst. 0.2265. Depression 0.16. Mol. ber. 220, gef. 278.

Wir geben dieser Verbindung vorläufig folgende Formel:

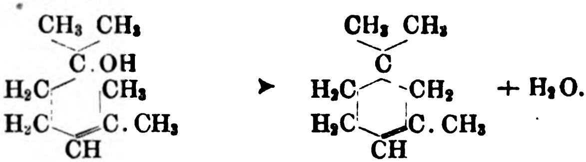


Auf die physikalischen Eigenschaften soll später noch zurückgekommen werden.

II. Synthese des α-Cyclogeraniolens. [1.1.3-*Trimethyl-cyclohexen*-(3)].

Aus dem *2.6-Dimethyl-hepten-(2)-ol*(6) kann durch Wasserabspaltung auch ein anderer Kohlenwasserstoff leicht gewonnen werden, wenn man nicht wie vorher beschrieben verfährt, sondern diesen tertiären Alkohol mit wässriger Phosphorsäure kocht. Der Kohlenwasserstoff, welcher dann entsteht, ist identisch mit dem **Cyclogeraniolen** von **Tiemann**[1]).

Der Vorgang ist wohl folgendermaassen zu erklären:



Da das Methylheptenon durch Synthese zugänglich ist, so stellt seine Ueberführung in α-Cyclogeraniolen eine Totalsynthese der letzteren Verbindung dar. Die Gegenwart von β-Cyclogeraniolen wurde bisher nicht nachgewiesen.

α-Cyclogeraniolen.

10 g Dimethylheptenol werden mit einem grossen Ueberschuss an geschmolzener Phosphorsäure übergossen. Unter Erwärmung färbt sich das Gemisch roth und wird darauf noch ca. 15 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Darauf wird bei umgelegtem Kühler im Kohlensäurestrom destillirt, worauf mit Wasser ein gelbes Oel übergeht, welches, abgehoben und mit Calciumchlorid getrocknet, bei 138—142° unter 735 mm Druck siedet. Es bildet ein schwach nach Cymol riechendes, farbloses Liquidum, welches sich mit concentrirter Schwefel-

---

[1]) Diese Berichte **26**, 2227 [1893]; **31**, 881 [1898]; **33**, 3711 [1900].

säure zum Unterschied von dem isomeren Dimethylheptadiën roth färbt. Ausbeute 7 g.

Zur Analyse wurde das Oel über Natrium destillirt.

0.1964 g Sbst.: 0.6255 g CO_2, 0.2296 g H_2O.

C_9H_{16}. Ber. C 87.01, H 12.99.
Gef. » 86.86, » 13.07.

$\Delta^{21.5°} = 0.7911$; $n_{\delta 21.5°} = 1.44612$.

Diese Constanten stimmen mit den für Cyclogeraniolen ermittelten überein, denn Tiemann giebt an: Sdp. 139—141°, $\Delta\frac{26}{4} = 0.7981$; $n_{\delta 20°} = 1.4453$. O. Wallach[1]) hat nun gezeigt, dass das α-Cyclogeraniolen ein Nitrosat, $C_9H_{16}N_2O_4$, vom Schmp. 102—104° bildet, welches sich zur Identificirung dieses Kohlenwasserstoffs gut eignet. In der That liefert unser Präparat, nach den Angaben von Wallach behandelt, das Nitrosat vom Schmp. 103°, sodass kein Zweifel über die Identität der beiden Verbindungen bestehen kann. Es sei noch auf den Unterschied der specifischen Gewichte des Cyclogeraniolens und des isomeren Dimethylheptadiëns aufmerksam gemacht.

Oxydation des Cyclogeraniolens mit Ozon.

Das Cyclogeraniolen liefert, bei Gegenwart von Wasser mit Ozon behandelt, ein dickes Oel, anscheinend ein Ozonid; eine Aldehydspaltung konnte kaum constatirt werden. Wie schon bei anderen cyclischen Kohlenwasserstoffen beobachtet wurde, scheint die Doppelbindung im Kern nur schwer von Ozon gespalten zu werden. Leitet man Ozon in Cyclogeraniolen bei peinlichem Ausschluss von Wasser unter starker Kühlung, wie vorher angegeben wurde, so erhält man das Ozonid in besserer Ausbeute. Es bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel von erstickendem Geruch.

Zur Analyse wurde das Oel im Vacuumexsiccator 24 Stunden getrocknet.

0.1827 g Sbst.: 0.3818 g CO_2, 0.187 g H_2O.

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.4, H 8.5.
Gef. » 57.4, » 8.6.
$C_9H_{16}O_3$. Ber. » 62.8, » 9.3.

Es sind also nicht drei, sondern vier Sauerstoffatome eingetreten.

Spec. Gewicht: $\Delta_{17°} = 1{,}0983$; $n_{\delta 17°} = 1.46509$. Die Molekularrefraction berechnet sich für Carbonylsauerstoff zu 48.47, für Aethersauerstoff zu 46.05, während 47.33 gefunden wurde.

[1]) Ann. d. Chem. 324, 102 [1902].

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode im Beckmann'schen Apparat. Benzol 28.3 g. Depression 0.16. Sbst. 0.3082 g.

Mol.-Gew. ber. einfach 188, doppelt 376. Gef. 346.

Beim Sieden im Vacuum nimmt das Ozonid wahrscheinlich die einfache Molekulargrösse an; denn es destillirt ohne weitergehende Zersetzung bei 80—100° unter 10 mm Druck, es wird aber dünnflüssiger.

0.0949 g der destillirten Sbst.: 0.1974 g CO_2, 0.0812 g H_2O.

$C_9H_{16}O_4$. Ber. C 57.4, H 8.5.
Gef. » 56.7, » 9.6.

Das Oxydationsproduct des Cyclogeraniolens hat genau die gleichen Eigenschaften wie die anderen Ozonide; es verpufft beim schnellen Erhitzen, zersetzt sich mit concentrirter Schwefelsäure unter Verkohlung explosionsartig, entfärbt Indigolösung, macht Jod aus Jodkalium frei und bildet beim Kochen mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd. Ueber die Constitution können wir vorläufig nichts Näheres sagen; vielleicht ist bei der Einwirkung des Ozons auf das Cyclogeraniolen eine Ringaufspaltung erfolgt, wodurch die Aufnahme von 4 Sauerstoffatomen erklärt werden würde. Man kann dieses Product vorläufig nicht zur Interpretation der Wirkungsweise des Ozons mit heranziehen.

Der Eine von uns (Harries) hat im Anschluss an diese Untersuchungen die Oxydation des Parakautschuks mit Ozon studirt. Dabei hat sich gezeigt, dass der Kautschuk sich ganz ähnlich wie das Dimethylheptadïen gegenüber Ozon verhält. Ueber die Resultate wird bald berichtet werden.

131. A. E. Tschitschibabin: Ueber den Hexahydro-*m*-toluylaldehyd.

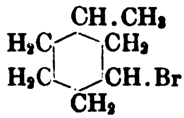
(Eingegangen am 19. Februar 1904.)

In Anbetracht der Aufmerksamkeit, welcher sich jetzt die Verbindungen der Polymethylenreihe von seiten der Chemiker erfreuen, war es von Interesse zu untersuchen, ob auch Aldehyde dieser Klasse, von welchen bis jetzt nur wenige Repräsentanten bekannt sind, nach der von mir unlängst beschriebenen Methode[1]) darstellbar sind.

[1]) Diese Berichte 37, 186 [1904]; Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 35, 1284 [1903]. Siehe auch die schon nach meiner ersten Mittheilung erschienene Abhandlung von F. Bodroux, Synthese der aromatischen Aldehyde, Compt. rend. 138, 92.

Da der einfachste Cyclohexanaldehyd vor kurzem von Bouveault[1]) erhalten wurde, so versuchte ich einen seiner nächsten Homologen, nämlich den Hexahydro-*m*-toluylaldehyd darzustellen.

Als Ausgangsproduct für diese Synthese diente mir das *m*-Methyl-cyclohexanon, welches aus Pulegon nach dem Verfahren von Wallach-Zelinsky[2]) erhalten wurde. Das Keton wurde mittels Natrium in ätherischer Lösung zu dem entsprechenden Carbinol unter den Bedingungen, welche Bogdanowska[3]) für die Reduction des Dibenzylketons beschrieb, reducirt. Die Ausbeute an Carbinol war dabei 80 pCt. Theorie. Dann wurde das Carbinol durch Sättigen mit gasförmigem Bromwasserstoff und darauffolgende Erwärmung auf dem Wasserbade in das Bromid,



, mit theoretischer Ausbeute übergeführt.

Das Carbinol wie auch das Bromid besassen im allgemeinen die von Zelinsky beschriebenen Eigenschaften, jedoch zeigte sich dabei das Bromid als optisch inactiv (oder fast inactiv). Vielleicht findet dieser Unterschied eine Erklärung in der ungleichen Concentration des Bromwasserstoffs (Zelinsky erwärmte das Carbinol mit gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure) oder in der Dauer des Erwärmens. Jedenfalls zeigt dieser Umstand, dass bei Einwirkung von Bromwasserstoff das Carbinol der Racemisation verfällt. (Siehe übrigens auch Markownikow, Journ. Russ. phys.-chem. Gesellsch. 35, 1047).

Das Bromid reagirt in Aetherlösung energisch mit Magnesiumpulver, sodass beim Beginn der Reaction Abkühlen mit Schneewasser erforderlich ist. Die Reaction mit Orthoameisensäureester verläuft normal, d. h., nach Abdestilliren des Aethers macht sich eine ziemlich starke Erwärmung bemerkbar. Das Product besteht aus zwei Schichten: Einem dicken Oel und einer leichtbeweglichen Flüssigkeit. Beim Behandeln mit Wasser, welches schwach mit Essigsäure angesäuert ist, verschwindet das dicke Oel. Die obere Schicht enthält alsdann das Acetal Da es mir nicht gelang, durch Fractioniren das gut siedende Acetal auszuscheiden, so wurde das rohe Product nach dem Abdestilliren des unter 120° übergegangenen Theiles direct der Verseifung unterworfen. Die Verseifung wurde durch dreifache Behandlung im Verlauf einiger Stunden mit 5-procentiger Salzsäure unter häufigem Schütteln ausgeführt. Die verseifte Substanz wurde dann nach dem Abkühlen mit Schneewasser mit starker Bisulfit-Lösung versetzt.

[1]) Bull. Soc. chim. [3] 29, 1049 [1903].

[2]) Diese Berichte 30, 1532 [1897]. [3]) Diese Berichte 25, 1271 [1892].

Beim Umschütteln wird sie in eine krystallinische Masse, welche mit Oel getränkt ist, umgewandelt. Nach dem Absaugen und Waschen mit Aether wird ein weisses Krystallpulver erhalten, welches beim Behandeln mit warmer, starker Sodalösung den Aldehyd als Oel ausscheidet. Die Substanz, welche mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet wurde, ging beim Destilliren unter vermindertem Druck bei 96—97° (Druck 50 mm) über. Die frisch dargestellte Substanz siedete unter gewöhnlichem Druck bei 176—178°, wobei im Kolben nur sehr wenig eines hochsiedenden Productes übrig blieb. Beim Destilliren der Substanz, die vor einigen Tagen erhalten war, blieb aber eine schon ziemlich bedeutende Quantität der hochsiedenden Fractionen übrig. Wie es scheint, stellt diese hochsiedende Substanz ein Condensationsproduct vor, welches noch den Aldehydcharakter behält, da es eine krystallinische Verbindung mit Bisulfit giebt. Eine bedeutende Menge der gleichen Fractionen gab auch ein Product, welches aus der Bisulfit-Verbindung, die zwei Tage aufbewahrt war und dem Anscheine nach schon Spuren der Veränderung zeigte, frisch abgeschieden wurde.

Die frisch destillirte Substanz hat die Zusammensetzung des Hexahydro-*m*-toluylaldehyds.

0.1961 g Sbst.: 0.5285 g CO_2, 0.1961 g H_2O. — 0.1914 g Sbst.: 0.5313 g CO_2, 0.1926 g H_2O.

$C_8H_{14}O$. Ber. C 76.19, H 11.11.
Gef. » 75.62, 75.76, » 11.42, 11.18.

Der Aldehyd ist eine Flüssigkeit mit ziemlich starkem Geruch, welcher etwas scharf, aber nicht unangenehm ist und eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Geruch der ungereinigten Naphta hat. Mit fuchsin-schwefliger Säure giebt der Aldehyd anfänglich eine rothe Färbung und dann violett-rothe Flocken Die Bestimmung der Dichte gab: $d_0^0 = 0.9279$, $d_0^{20} = 0.9091$.

Semicarbazon. Beim Versetzen des Aldehyds mit wässrigen Lösungen von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat findet nach Umschütteln die Bildung des Semicarbazons statt, die von schwacher Erwärmung begleitet wird. Der Aldehyd wird bald dickflüssig; wenn er frisch destillirt war, so verwandelt er sich bald in die krystallinische Masse des Semicarbazons. Das Semicarbazon ist unlöslich in Wasser, ausserordentlich löslich in Methyl- und Aethyl-Alkohol, Aceton und Chloroform, löst sich ziemlich schwer in Benzol und nur sehr wenig in Petroläther. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet sich das Semicarbazon als körniges Pulver aus. Am besten krystallisirt es beim Versetzen seiner starken alkoholischen

Lösung mit Petroläther, wobei es in Nadeln erhalten wird, die bei 158—159° schmelzen.

0.1167 g Sbst.: 0.2509 g CO_2, 0.1007 g H_2O. — 0.0945 g Sbst.: 19.9 ccm N (21°, 725.4 mm).

$C_9H_{17}N_3O$. Ber. C 59.02, H 9.28, N 22.95.
Gef. » 58.64, » 9.55, » 22.84.

Aus 24 g Bromid habe ich 4.6 g aus der Bisulfitverbindung ausgeschiedenen Aldehyds erhalten, was etwa 25 pCt. der Theorie entspricht.

Neben dem Acetal bilden sich bei der Reaction noch grosse Mengen kohlenwasserstoffartiger Körper. Die niedrig siedende Fraction gab nach Behandeln mit verdünnter Salzsäure (um Orthoameisensäureester zu verseifen) und Auswaschen mit Wasser ein Product, welches bei 100—103° siedete. Da dieser Kohlenwasserstoff viel Brom addirt, scheint er grösstentheils aus Methylcyclohexen zu bestehen.

Die nach dem Abtrennen des Aldehyds hinterbleibende hochsiedende Fraction siedete zum grössten Theil bei 264—266°. Wahrscheinlich stellt sie das Product der Reaction von Würtz, d. h., Dimethyldicyclohexyl dar.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, $\frac{2.}{15.}$ Februar. Landwirthschaftliches Institut.

132. F. Ullmann: Ueber eine neue Darstellungsweise von Phenyläthersalicylsäure [1]).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Vor einiger Zeit[2]) habe ich die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen von *o*-Chlorbenzoësäure, Anilin und Kupfer die Diphenylamin-*o*-carbonsäure mit vorzüglicher Ausbeute erhalten wird.

In Gemeinschaft mit den HHrn. W. Bader, H. Kipper und E. Tedesko habe ich diese Reaction eingehend studirt und unter Verwendung von Homologen des Anilins, der Nitroaniline, Aminophenoläther, der verschiedenen Chloraniline etc. bereits eine grosse Zahl von substituirten Diphenylaminderivaten erhalten, die sowohl in Folge ihrer glatten Ueberführbarkeit in die betreffenden Acridone, als auch durch die Leichtigkeit, mit der sie sich in die bis jetzt nur sehr

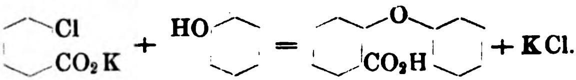
[1]) Siehe auch D. R.-P. No. 150323. [2]) Diese Berichte 36, 2383 [1903].

schwierig darstellbaren, unsymmetrischen Diphenylaminderivate verwandeln lassen, ein besonderes Interesse verdienen.

Der leichte Ersatz des Halogenatoms der *o*-Chlorbenzoësäure gegen aromatische Amine ist aber nicht nur auf diese Körperklasse beschränkt.

Mit derselben Leichtigkeit lässt sich das Halogen auch gegen den Phenolrest austauschen, unter Verwendung von Kupfer als Katalysator.

Beim Erhitzen einer Phenollösung von *o*-chlorbenzoësaurem Kalium bleibt die Flüssigkeit klar; giebt man aber eine geringe Menge Naturkupfer C[1]) hinzu, so scheiden sich alsbald grosse Mengen von Chlorkalium aus, und aus dem schwach grün gefärbten Reactionsgemisch lässt sich die Phenyläthersalicylsäure leicht isoliren.



Die so gewonnene Säure schmilzt bei 113° und besitzt alle Eigenschaften der von Graebe[2]) aus Salol dargestellten Substanz.

0.1158 g Sbst.: 0.3107 g CO_2, 0.0522 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.9, H 4.6.

Gef. » 73.1, » 5.0.

Da die Phenyläthersalicylsäure sich bekanntlich leicht in Xanthon verwandeln lässt, so wird diese Methode voraussichtlich für den Aufbau von Xanthonderivaten eine hervorragende Rolle spielen.

Hiermit sind aber die Condensationen, die sich mittels der *o*-Chlorbenzoësäure ausführen lassen, noch nicht erschöpft.

Wie ich in Gemeinschaft mit Hrn. A. Lehner gefunden habe und in Bälde zusammen mit anderen Beobachtungen zu veröffentlichen gedenke, kann man durch Erhitzen von Benzolsulfinsäure und *o*-Chlorbenzoësäure in vorzüglicher Ausbeute die Diphenylsulfon-*o*-carbonsäure erhalten. Auch diese Reaction ist allgemeiner Anwendung fähig. Die auf diese Weise dargestellten Säuren bilden ein sehr geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung der noch so wenig untersuchten Derivate des Benzophenonsulfons.

Genf, Februar 1904. Universitätslaboratorium.

---

1) Diese Berichte 29, 1878 [1896].

2) Diese Berichte 21, 502 [1888].

133. F. Ullmann und Burkhard Frey[1]: Ueber die Herstellung von p-Alkylaminobenzaldehyden.

(Eingegangen am 20. Februar 1904.)

Gelegentlich der Darstellung der Aminoacridiniumverbindungen[2] wurde eine ganze Reihe technischer Acridinfarbstoffe auf ihren eventuellen Gehalt an Ammoniumverbindungen geprüft. Bei diesen Untersuchungen fanden wir ein Product, das ähnlich wie die Acridinfarbstoffe anfärbte, aber nicht deren charakteristische Reactionen zeigte.

Dieser Farbstoff erregte unser lebhaftes Interesse, und wir versuchten, ihn abzubauen und durch Darstellung von Spaltungsproducten einen Einblick in seine Constitution zu gewinnen.

Hierbei beobachteten wir das Auftreten von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd, und der Farbstoff selbst erwies sich als ein Condensationsproduct dieses Aldehydes mit einer aromatischen Base. Er gehörte also zur Klasse der Azomethinverbindungen, auf deren Farbstoffcharakter zuerst H. Weil[3] hingewiesen hat.

Der erste Vertreter dieser Farbstoffe ist das von Möhlau[4] durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf eine stark salzsaure Lösung von Dimethylanilin erhaltene »Rubifuscin«. Dasselbe wurde zuerst als ein Acridinderivat aufgefasst[5]. Später erst erkannte F. Bender[6] die Constitution des Rubifuscins, indem er dasselbe in *p*-Dimethylaminobenzaldehyd und *p*-Phenylendiamin aufspaltete und des weiteren durch Vermischen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin (1 Mol.) mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd (2 Mol.) den Farbstoff wieder aufbaute.

R. Möhlau und E. Fritzsche fanden ferner, dass sich das Rubifuscin in besserer Ausbeute aus Nitrosodimethylanilin, Dimethylanilin und Salzsäure darstellen lässt, wenn man Formaldehyd dem Reactionsgemisch zusetzt. Jedoch entsteht hierbei noch eine neue Base, das Octomethyltetramidophenylacridin. Dasselbe ist aber nach den Untersuchungen von Bender die Benzylidenverbindung aus Dimethylaminobenzaldehyd und *p*-Aminodimethylanilin, der folgende Formel zukommt:

$$(CH_3)_2N.\langle\quad\rangle.CH:N.\langle\quad\rangle.N(CH_3)_2.$$

Dieses Anhydro-*p*-dimethylaminobenzaldehyd-*p*-aminodimethylanilin lässt sich nun nicht wie seine Muttersubstanz, das Benzylidenanilin, durch Kochen mit verdünnten Säuren in seine Componenten zerlegen.

---

[1] Auszug aus der Dissertation des Hrn. B. Frey, Genève 1903.

[2] F. Ullmann und E. Naef, diese Berichte 33, 2470 [1900]; F. Ullmann und A. Maric, diese Berichte 34, 4307 [1901].

[3] Diese Berichte 27, 3317 [1894]. [4] ibid. 16, 2279 [1883].

[5] Diese Berichte 26, 1036 [1893]. [6] ibid. 28, 110 [1895].

Beim Kochen der rothen, salzsauren Lösung der Base tritt zwar Entfärbung ein, jedoch condensirt sich beim Erkalten der Flüssigkeit das *p*-Aminodimethylanilin wieder mit dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd zur vorstehenden Verbindung. F. Bender hat zwar angegeben, dass eine Aufspaltung der salzsauren Benzylidenverbindung beim längeren Kochen mit viel Wasser eintritt. Dies gelingt aber, wie wir uns überzeugt haben, nur bei Verwendung kleiner Quantitäten und auch da nicht vollständig.

Wie wir fanden, kann man aber, aus der Benzylidenverbindung den Aldehyd abscheiden, wenn man dafür Sorge trägt, dass das *p*-Aminodimethylanilin in eine Verbindung übergeführt wird, die sich nicht mehr mit dem Aldehyd condensiren kann. Mit anderen Worten, die freie Aminogruppe des *p*-Aminodimethylanilins muss abgefangen resp. gebunden werden.

Dies kann man auf folgende Art und Weise ausführen.

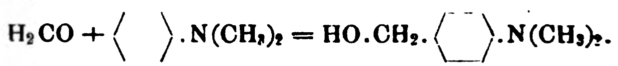
a) Man lässt auf die Lösung der Base in verdünnter Säure salpetrige Säure einwirken, wodurch das *p*-Aminodimethylanilin diazotirt wird und der in Freiheit gesetzte *p*-Dimethylaminobenzaldehyd auf Zusatz von Natriumacetat ausfällt.

b) Behandelt man eine Lösung der Base in verdünnter Essigsäure mit Formaldehyd, so liefert dieser mit dem Aminodimethylanilin eine Methylenverbindung (Schiff'sche Base), die löslich ist, während der Aldehyd sich ausscheidet.

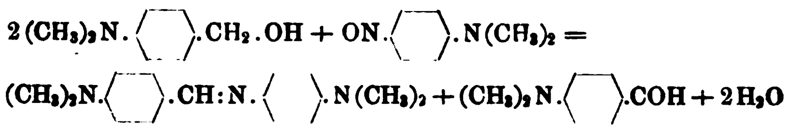
Handelt es sich schliesslich um die Darstellung der Phenylhydrazone oder Oxime der Alkylaminobenzaldehyde, so ist es nicht nöthig, die Benzylidenverbindung nach einer der beiden Methoden erst aufzuspalten, sondern man kann dieselbe direct mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin in bekannter Weise behandeln, wobei in annähernd quantitativer Ausbeute die entsprechenden Derivate sich bilden.

Da diese Benzylidenverbindungen sich meist in vorzüglicher Ausbeute aus den entsprechenden Alkylanilinen bilden, so haben wir jetzt eine einfache Methode, um die Alkylaniline und deren Homologe glatt in die entsprechenden, bis jetzt recht schwierig zugänglichen Alkylaminobenzaldehyde überzuführen.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf alkylirte Aniline bei Gegenwart von Salzsäure bilden sich zuerst unter Anlagerung von Formaldehyd die entsprechenden Alkohole:



Dieselben werden vom Nitrosodimethylanilin zu dem entsprechenden Aldehyd oxydirt, der sich mit dem gleichzeitig gebildeten *p*-Aminodimethylanilin zur Anhydrobase vereinigt:



Da man die Reaction mit überschüssigem Nitrosodimethylanilin ausführt, das durch Salzsäure nach den Beobachtungen von R. Möhlau[1]) in Aminodimethylanilin verwandelt wird, so wird auch das nach vorstehender Gleichung gebildete zweite Molekül Dimethylaminobenzaldehyd ebenfalls als Benzylidenverbindung theilweise abgeschieden.

Wir haben auf diese Weise Aethylanilin, Dimethyl-, Diäthyl- und Methyl-äthyl-Anilin, Methyl- und Aethyl-*o*-Toluidin, sowie das *m*-Chlordimethylanilin leicht in die entsprechenden Aldehyde verwandeln können.

Experimenteller Theil.

4-Aethylamino-benzaldehyd.

Die Herstellung dieses Aldehydes aus dem, bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf ein Gemisch von Aethylanilin, Salzsäure und Formaldehydlösung entstehenden Condensationsproduct, gelingt ausnahmsweise nicht sehr gut nach den in der Einleitung angegebenen Methoden.

Wir fanden aber, dass die Benzylidenverbindung beim Behandeln mit Sulfanilsäure sich leicht in 4-Aethylaminobenzylidensulfanilsäure verwandeln lässt und diese beim Kochen mit Alkali Aethylaminobenzaldehyd liefert unter gleichzeitiger Regenerirung von Sulfanilsäure.

Für die Herstellung des 4-Aethylaminobenzyliden-4'-aminodimethylanilins werden 10 g Aethylanilin in 12 ccm 37-procentiger Salzsäure gelöst, 8 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung hinzugefügt und in die heisse Flüssigkeit 12.7 g salzsaures Nitrosodimethylanilin auf einmal hinzugefügt. Unter lebhafter Reaction färbt sich die Lösung roth, und die gebildete Benzylidenverbindung scheidet sich als salzsaures Salz in rothen Nadeln beim Erkalten der Flüssigkeit aus. Dieselben werden filtrirt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und getrocknet (19.7 g).

18 g dieses Chlorhydrates werden in ganz verdünnter Salzsäure gelöst und eine warme, wässrige Lösung von 8 g Sulfanilsäure hinzugefügt. Sofort scheidet sich die 4-Aethylaminobenzylidensulfanilsäure als rothbraunes, krystallinisches Pulver aus, das filtrirt und gewaschen wird. Man schlämmt es hierauf mit Wasser an, fügt 20 ccm 10-procentiger Natronlauge hinzu und erhitzt einige Zeit

[1]) Diese Berichte 19, 2010 [1886]

zum Sieden, bis die Lösung sich fast entfärbt hat. Beim Erkalten scheidet sich der Aethylaminobenzaldehyd in Form von Oeltropfen aus, die alsbald krystallinische Structur annehmen. Durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn erhält man den 4-Aethylaminobenzaldehyd in Form von fast farblosen Nadeln, die bei 79° schmelzen. Die Ausbeute beträgt 6.4 g.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether bei gewöhnlicher Temperatur. Siedendes Ligroïn und heisses Wasser nehmen denselben ebenfalls auf.

0.1271 g Sbst.: 10.8 ccm N (19°, 725 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9.40. Gef. N 9.32.

Die als Zwischenproduct erhaltene Aethylaminobenzylidensulfanilsäure bildet ein rothbraunes, in Wasser, Alkohol, Benzol und Aether unlösliches Krystallpulver. Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf, jedoch trübt sich die Lösung sehr bald unter Abscheidung von Aethylaminobenzaldehyd.

0.3180 g Sbst.: 0.2523 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{16}O_3N_2S$. Ber. S 10.4. Gef. S 10.69.

Das 4-Aethylaminobenzal-phenylhydrazin bildet sich beim Kochen einer Lösung von 1.5 g Aethylaminobenzaldehyd in 10 ccm eines Gemisches gleicher Theile Alkohol und Eisessig, mit 1.4 g Phenylhydrazin.

Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in gelben Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 178°, sind schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol und Eisessig.

0.1156 g Sbst.: 18 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{15}H_{17}N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.47.

Das 4-Aethylamino-benzaldoxim bildet, aus Benzol-Ligroïn krystallisirt, schwach gelbe, bei 118° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, Benzol und Natronlauge, schwer in Ligroïn löslich sind.

0.0957 g Sbst.: 15 ccm N (20°, 724 mm).

$C_9H_{12}N_2O$. Ber. N 17.07. Gef. N 17.16.

4-Dimethylamino-benzaldehyd.

Als Ausgangsmaterial diente das von Möhlau und Fritzsche[1]) dargestellte Dimethylaminobenzyliden-aminodimethylanilin, dessen Darstellung wir wie folgt modificirten.

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 5 g Dimethylanilin in 4 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung und 10 ccm rauchender Salzsäure giebt man 5 g salzsaures Nitrosodimethylanilin hinzu, das sich darin löst. Die

[1]) Diese Berichte 26, 1041 [1893].

Flüssigkeit färbt sich braun, die Temperatur steigt auf 115°, und die Masse geräth in lebhaftes Sieden. Nach beendigter Reaction scheidet sich das salzsaure Salz des obigen Condensationsproductes in rothen Nadeln aus, die filtrirt, etwas gewaschen und getrocknet werden (11.1 g). Durch Aufkochen des Salzes mit verdünnter Lauge färbt es sich gelb, und die abgeschiedene Base wird nach dem Filtriren, Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet. Sollte der Schmelzpunkt unterhalb 229° liegen, so krystallisirt man sie zweckmässig aus Dimethylanilin um. Die Ausbeute beträgt 7.6 g reines Product.

Behufs Gewinnung des Dimethylaminobenzaldehydes löst man 5 g Tetramethyldiaminobenzylidenanilin in 20 ccm 18-proc. Salzsäure, kühlt durch Hinzugabe von Eisstückchen auf 0° ab und fügt eine wässrige Lösung von 1.3 g Natriumnitrit hinzu. Die anfangs rothe Lösung färbt sich schwach grün, und sobald freie, salpetrige Säure nachweisbar ist, fällt man den Dimethylaminobenzaldehyd durch Zusatz von Natriumacetat als ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse aus (2.5 g = 80 pCt. der Theorie). Aus der Lösung lässt sich noch eine kleine Menge Aldehyd mittels Aether extrahiren. Durch Auflösen in verdünnter Bisulfitlösung und Wiederausfällen der filtrirten Lösung mit Alkali erhält man den Dimethylaminobenzaldehyd völlig rein in Gestalt farbloser, bei 73° schmelzender Blättchen (2 g).

Etwas höhere Ausbeuten erzielt man nach folgendem Verfahren. 2 g Benzylidenverbindung werden in 15 ccm 50-proc. Essigsäure gelöst und 5 ccm 40-proc. Formaldehydlösung hinzugefügt. Beim Erhitzen der Flüssigkeit unter Rückfluss zum Sieden färbt sich die rothe Lösung alsbald gelb, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Dimethylaminobenzaldehyd, besonders beim Abkühlen, in farblosen, schönen, glänzenden Schuppen aus, die direct völlig rein sind (1.2 g = 95 pCt. der Theorie).

Der nach diesen Methoden gewonnene Aldehyd schmilzt bei 73° und ist völlig identisch mit der von Bössneck[1]) auf andere Weise dargestellten Substanz.

0.1204 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 721 mm).

$C_9H_{11}ON$. Ber. N 9.41. Gef. N 9.59.

Das 4-Dimethylaminobenzal-phenylhydrazin bildet sich in vorzüglicher Ausbeute, wenn man 2 g Tetramethyldiaminobenzylidenanilin in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 10 ccm Alkohol löst, 1.5 g Phenylhydrazin hinzufügt und unter Rückfluss kocht. Die rothe Lösung färbt sich nach ungefähr 5 Minuten gelb, und auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sich beim Erkalten das Hydrazon in gelben Nadeln aus. Dieselben schmelzen bei 148°, sind gut löslich in Benzol und Aether, schwierig in Alkohol.

---

[1]) Diese Berichte 19, 1520 [1886].

0.0889 g Sbst.: 18.9 ccm N (17°, 731 mm).

$C_{15}H_{17}N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.50.

Das 4-Dimethylamino-benzaldoxim wurde durch Kochen eines Gemisches von 2 g Benzylidenverbindung, 1 g salzsaurem Hydroxylamin und 10 ccm Alkohol erhalten. Wenn die anfangs rothe Lösung gelb gefärbt erscheint, macht man mit Natronlauge alkalisch, filtrirt die mit Wasser stark verdünnte, gelbe Lösung und fällt das gebildete Oxim mit Essigsäure in gelben, alsbald krystallinisch werdenden Flocken aus. Dieselben werden aus Benzol-Ligroïn krystallisirt und hierbei schöne, gelbe, glänzende Nadeln (1.3 g) von Dimethylaminobenzaldoxim erhalten. Dieselben schmelzen bei 144°, sind leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol. Ihre Eigenschaften stimmen völlig mit dem von O. Knoefler und P. Bössneck[1]) dargestellten Product überein.

0.1218 g Sbst.: 18.3 ccm N (15°, 732 mm).

$C_9H_{12}ON_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.91.

Auch das von Möhlau und Fritzsche[2]) dargestellte Disanhydrodimethyl-*p*-amidobenzaldehyd-*p*-phenylendiamin lässt sich leicht mittels Formaldehyd nach der angeführten Methode aufspalten. Aus 2 g Base erhielten wir 1.4 g Dimethylaminobenzaldehyd, was einer Ausbeute von 89 pCt. der theoretisch möglichen entspricht.

4-Diäthylamino-benzaldehyd.

Das als Ausgangsmaterial dienende *p*-Diäthylaminobenzyliden-*p*-aminodimethylanilin ist bereits beschrieben[3]). Wir stellten es aus 5 g Diäthylanilin, 10 ccm concentrirter Salzsäure, 4 ccm 40-proc. Formaldehydlösung und 5 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin her, nach der bei dem entsprechenden Dimethylaminoderivat beschriebenen Methode. Die rothe Reactionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, alkalisch gemacht, flüchtige Producte mit Wasserdampf abgeblasen und der braungelbe, feste Rückstand aus siedendem Alkohol krystallisirt. Die Base scheidet sich in grossen, glänzenden Krystallen aus, die bei 136° schmelzen und die von Möhlau angegebenen Eigenschaften besitzen. (Ausbeute 4.1 g.)

0.1345 g Sbst.: 16.6 ccm N (15°, 732 mm).

$C_{19}H_{25}N_3$. Ber. N 14.24. Gef. N 13.92.

Zur Darstellung des Diäthylaminobenzaldehyds aus dieser Benzylidenverbindung werden 5 g in 10 ccm Eisessig gelöst, 8—10 ccm Form-

[1]) Diese Berichte 20, 3195 [1887].

[2]) Diese Berichte 26, 1038 [1893]; 31, 2254 [1898].

[3]) Diese Berichte 31, 2253 [1898].

aldehydlösung hinzugefügt, worauf man unter Rückfluss erwärmt, bis die Lösung gelb wird. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aldehyd in Form von Oeltropfen aus, die beim Abkühlen fest werden. Man zieht das Ganze mit Aether aus und destillirt das Lösungsmittel ab, wobei der Diäthylaminobenzaldehyd als ölige, alsbald krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt (2.7 g), die behufs Reinigung aus siedendem Wasser krystallisirt wird. Das so gereinigte Product bildet schwach gelb gefärbte, bei 41° schmelzende Nadeln, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind und in allen Eigenschaften mit der von Bössneck[1]) dargestellten Substanz übereinstimmen.

0.1072 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 744 mm).

$C_{11}H_{15}ON$. Ber. N 7.91. Gef. N 8.10.

Das 4-Diäthylaminobenzal-phenylhydrazin aus der Benzylidenverbindung (1 g) auf die, bei dem Dimethylaminoderivat beschriebenen Methode gewonnen, bildet schöne, gelbbraune Nadeln, die bei 103° schmelzen und sich beim Aufbewahren zersetzen. Sie sind löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Englische Schwefelsäure löst mit grüner Farbe. Die Ausbeute beträgt 1.2 g.

0.0912 g Sbst.: 13.1 ccm N (15°, 731 mm).

$C_{17}H_{21}N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 16.12.

Das 4-Diäthylamino-benzaldoxim entsteht durch Kochen von 2 g Benzylidenverbindung, 1 g salzsaurem Hydroxylamin mit 15 ccm Alkohol bis zur Gelbfärbung. Das auf bekannte Weise daraus isolirte Oxim schmilzt bei 93°. Es ist löslich in Alkohol, Benzol und Aether, fast unlöslich in Ligroïn.

0.1264 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{11}H_{16}N_2O$. Ber. N 14.58. Gef. N 14.81.

4-Methyläthylamino-benzaldehyd.

Beim Erhitzen von 10 g Methyläthylanilin, 10 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung und 20 ccm Salzsäure erhält man eine klare Lösung, in die 10 g salzsaures Nitrosodimethylanilin eingetragen werden, wobei sich die öfters beschriebene heftige Reaction abspielt. Das rothe Reactionsproduct wird mit Sodalösung bis zur Gelbfärbung versetzt, filtrirt, gewaschen, gepresst und mit wenig Alkohol aufgekocht. Es hinterbleibt das 4-Methyläthylaminobenzyliden-4-aminodimethylanilin als gelbes Pulver (11 g) das aus Benzol krystallisirt wird. Es bildet feine, gelbe, bei 216° schmelzende Nadeln, die schwer

[1]) Diese Berichte 19, 396 [1886].

von siedendem Alkohol, gut von Benzol und Dimethylanilin gelöst werden. Concentrirte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser roth wird.

0.1825 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 780 mm).

$C_{18}H_{23}N_3$. Ber. N 14.95. Gef. N 15.21.

Für die Herstellung des Aldehydes ist es unnöthig, die gereinigte Benzylidenverbindung zu verwenden; vielmehr kann man das aus 10 g Methyläthylanilin erhaltene Rohproduct mit Alkohol, 15 ccm Eisessig und 16 ccm Formaldehydlösung bis zur Gelbfärbung unter Rückfluss kochen, hierauf mit Wasser verdünnen, den ausgeschiedenen, öligen Methyläthylaminobenzaldehyd mit Aether extrahiren und den nach Destillation des Lösungsmittels hinterbleibenden Rückstand durch Destillation im Vacuum reinigen.

Derselbe siedet bei 180° unter einem Druck von 20 mm. Er bildet ein anfangs schwach gelb gefärbtes Oel, das bald krystallinisch erstarrt und dann bei 14° schmilzt. Die Krystalle sind in den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn leicht, in warmem Wasser schwer löslich.

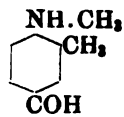
0.2186 g Sbst.: 18 ccm N (16°, 724 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. N 8.59. Gef. N 9.14.

Das 4-Methyläthylbenzal-phenylhydrazin, aus der Benzylidenverbindung gewonnen, bildet nach der Krystallisation aus Methylalkohol braungelbe Nadeln, die bei 114° schmelzen, gut in Alkohol und Benzol löslich sind.

0.1300 g Sbst.: 19.4 ccm N (15°, 781 mm).

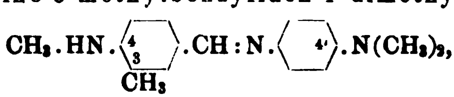
$C_{16}H_{19}N_3$. Ber. N 16.60. Gef. N 16.81.

6-Methylamino-1-toluyl-3-aldehyd, 

.

Das als Ausgangsmaterial dienende

4-Methylamino-3-methylbenzyliden-4'-dimethylaminoanilin,



wurde wie folgt gewonnen:

In die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 10 g Monomethyl-*o*-toluidin, 12 ccm rauchender Salzsäure und 8 ccm Formaldehydlösung von 40 pCt., trägt man 12.5 g salzsaures Nitrosodimethylanilin ein, wobei unter lebhafter Reaction sich die Flüssigkeit roth färbt und beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt, der filtrirt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen wird (17 g).

Die aus dem Chlorhydrat mit Sodalösung gewonnene Base ist gelb, krystallisirt aus Alkohol in gelbgrünen, kleinen Prismen, die bei 162° schmelzen, gut in siedendem Alkohol, Benzol und Dimethylanilin löslich sind. Ligroïn nimmt dieselben nicht auf.

0.1270 g Sbst.: 17.7 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{17}H_{21}N_3$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.51.

Behufs Ueberführung in den Methylamino-*m*-toluylaldehyd werden 8 g vorstehender Base in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst, 10 ccm Formaldehydlösung hinzugefügt, einige Zeit aufgekocht und nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt. Der Methylaminotoluylaldehyd scheidet sich hierbei in fast farblosen, feinen, glänzenden Nadeln aus, die nach dem Waschen mit Wasser direct völlig rein sind (4.5 g). Sie schmelzen bei 115°, sind gut löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur. Ligroïn löst auch in der Siedehitze nur sehr wenig. In Wasser ist der Aldehyd nur bei Siedetemperatur löslich und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Blättchen wieder aus.

0.1970 g Sbst.: 0.5222 g CO_2, 0.1308 g H_2O. — 0.1589 g Sbst.: 13.1 ccm N (14°, 734 mm).

$C_9H_{11}NO$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.40.
Gef. » 72.29, » 7.37, » 9.45.

Das 6-Methylamino-1-methyl-3-benzal-phenylhydrazin ist aus der Benzylidenverbindung auf die bereits beschriebene Art und Weise gewonnen worden. Es bildet gelbe, bei 124° schmelzende Nadeln, die gut in Benzol und heissem Alkohol, wenig in Ligroïn löslich sind.

0.1008 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{15}H_{17}N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.55.

6-Aethylamino-1-toluyl-3-aldehyd.

Wir haben für die Herstellung des vorstehenden Aldehyds die hierfür nöthige Benzylidenverbindung nicht erst rein dargestellt, sondern die aus 10 g Monoäthyl-*o*-toluidin, 8 ccm 40-procentiger Formaldehydlösung, 12 ccm 35-procentiger Salzsäure, 13 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin erhaltene rothe Reactionsmasse mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die ausgeschiedene halbfeste Masse mit Wasser durch Decantation gewaschen. Dieselbe wurde dann in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig gelöst, mit 8 ccm Formaldehydlösung versetzt und so lange erhitzt, bis die Lösung gelb erschien. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann der Aethylaminotoluylaldehyd krystallinisch aus. Derselbe wird durch Krystallisation aus Benzol-Ligroïn gereinigt. Man erhält auf diese Weise schwach gelbe,

glänzende Prismen (9.5 g), die bei 69.5° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aether, schwer löslich in Ligroïn und Wasser. Eisessig löst mit schwach gelber Farbe; auf Zusatz von Wasser scheidet sich der Aldehyd zum grössten Theile wieder aus.

0.2130 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{10}H_{13}NO$. Ber. N 8.66. Gef. N 8.59.

Das Phenylhydrazon, aus dem Aldehyd dargestellt, bildet schwach gelbe, bei 95° schmelzende, sich beim Aufbewahren allmählich zersetzende Nadeln, die leicht in Benzol und Aether, schwer in Ligroïn löslich sind.

0.1260 g Sbst.: 18.8 ccm N (15°, 740 mm).

$C_{16}H_{19}N_3$. Ber. N 16.60. Gef. N 17.00.

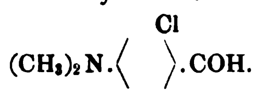
Das Oxim bildet farblose, bei 82° schmelzende Blättchen, die gut in Benzol, Alkohol, Aether und wässrigen, kaustischen Alkalien, schwer in Ligroïn löslich sind.

0.1184 g Sbst.: 16.6 ccm N (17°, 739 mm).

$C_{10}H_{14}N_2O$. Ber. N 15.73. Gef. N 15.81.

Versuche, Dimethyl- und Diäthyl-*o*-Toluidin auf dieselbe Weise in die entsprechenden Aldehyde überzuführen, verliefen resultatlos.

2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd,



Derselbe entsteht in guter Ausbeute, wenn man 2.3 g *m*-Chlordimethylanilin, 3 ccm concentrirte Salzsäure, 2 ccm 40-procentige Formaldehydlösung in bekannter Weise mit 3.2 g salzsaurem Nitrosodimethylanilin condensirt und die mit Sodalösung aus der rothen Reactionsflüssigkeit abgeschiedene gelbe Benzylidenverbindung in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig löst und durch Kochen mit Formaldehydlösung spaltet. Beim Verdünnen der gelben Lösung mit Wasser scheiden sich Oeltropfen aus, die alsbald krystallinische Structur annehmen. Durch Krystallisation aus Ligroïn erhält man den Chlordimethylaminobenzaldehyd (2.1 g) in fast farblosen, bei 82° schmelzenden Nadeln, die in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in siedendem Wasser schwer löslich sind.

0.1958 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 742 mm).

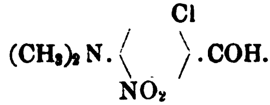
$C_9H_{10}OCl$. Ber. N 7.63. Gef. N 7.84.

Das 2-Chlor-4-dimethylamino-benzal-phenylhydrazin bildet gelbe, bei 122° schmelzende Nadeln, die leicht von kaltem Benzol und siedendem Alkohol mit gelber Farbe gelöst werden.

0.1170 g Sbst.: 15.8 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{15}H_{16}N_3Cl$. Ber. N 15.36. Gef. N 15.32.

2-Chlor-5-nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd,



Dieser ausserordentlich gut krystallisirende Aldehyd bildet sich in vorzüglicher Ausbeute bei der Nitrirung des Chlordimethylaminobenzaldehyds. Die Nitrogruppe greift höchst wahrscheinlich in die 5-Stellung ein, da diese Nitroverbindung ein leicht bewegliches Chloratom enthält.

5 g Chlordimethylaminobenzaldehyd werden in 30 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 10° mit einem Gemisch von 2.8 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) und 10 g concentrirter Schwefelsäure nitrirt. Nach einstündigem Stehen giesst man die Lösung auf 150 g Eis, filtrirt den in gelben Flocken ausgeschiedenen Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd ab und krystallisirt ihn nach dem Trocknen aus siedendem Eisessig um.

Man erhält so schöne, grosse, gelbe Prismen (5.5 g), die bei 125° schmelzen. Sie sind schwierig löslich in heissem Alkohol, gut in Benzol und Eisessig, und werden von Ligroïn fast nicht gelöst.

0.2012 g Sbst.: 0.3476 g CO_2, 0.0772 g H_2O. — 0.1554 g Sbst.: 17.2 ccm N (16°, 725 mm).

$C_9H_9N_2O_3Cl$. Ber. C 47.27, H 3.94, N 12.25.
Gef. » 47.11, » 4.03, » 12.36.

Das Chlor-nitro-dimethylamino-benzal-phenylhydrazin bildet schöne, rothviolette, bei 166° schmelzende Nadeln, die gut von siedendem Eisessig und Benzol mit orangerother Farbe, schwierig von Aether und Alkohol gelöst werden.

0.1078 g Sbst.: 17 ccm N (16°, 729 mm).

$C_{15}H_{15}O_2N_4Cl$. Ber. N 17.58. Gef. N 17.63.

Das Chlor-nitro-dimethylamino-benzaldoxim bildet orangerothe Nadeln, die nach dem Krystallisiren aus Benzol-Ligroïn bei 178° schmelzen. Sie lösen sich gut in Alkohol und Benzol mit orangegelber Farbe, schwer in Aether und sehr wenig in Ligroïn auf. Die Lösung in verdünnter Natronlauge ist roth gefärbt.

0.1120 g Sbst.: 17.3 ccm N (18°, 728 mm).

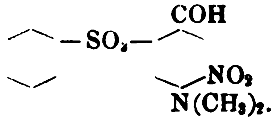
$C_9H_{10}N_3O_3Cl$. Ber. N 17.24. Gef. N 17.21.

Das Chlor-nitro-dimethylamino-benzylidenanilin bildet sich beim Kochen unter Rückfluss von 1 g Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd mit 0.5 g Anilin und 10 ccm Alkohol. Nach einer Stunde ist die Lösung intensiv roth gefärbt, und es scheiden sich daraus beim Erkalten ziegelrothe Nadeln aus (1.2 g), die bei 118° schmelzen. Sie lösen sich in Alkohol, Aether und Benzol mit orangegelber Farbe auf und werden von Ligroïn nicht aufgenommen.

0.1167 g Sbst.: 14.4 ccm N (14°, 725 mm).

$C_{15}H_{14}N_3O_2Cl$. Ber. N 13.84. Gef. N 13.88.

4-Nitro-dimethylamino-1-diphenylsulfon-2-aldehyd[1],



Dieses Sulfon entsteht beim Erhitzen unter Druck auf 150° während drei Stunden von 8 g Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd mit 5 g Benzolsulfinsäure, 2 g Natriumacetat und etwas Alkohol. Beim Erkalten haben sich in der Röhre gelbe Blättchen ausgeschieden, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Durch Auskochen mit Alkohol werden kleine Mengen Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd entfernt, und es hinterbleiben 8.6 g Nitrodimethylaminodiphenylsulfonaldehyd. Durch Krystallisation aus siedendem Eisessig erhält man denselben in schönen, goldgelben Blättchen. Dieselben schmelzen bei 196°; sie sind unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig in der Siedehitze.

0.1850 g Sbst.: 0.3751 g CO_2, 0.0765 g H_2O. — 0.1822 g Sbst.: 14.2 ccm N (20°, 730 mm). — 0.2235 g Sbst.: 0.1590 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{14}O_5N_2S$. Ber. C 55.55, H 4.32, N 8.64, S 9.56.

Gef. » 55.29, » 4.59, » 8.56, » 9.75.

Genf, Februar 1904. Universitätslaboratorium.

---

134. Carl Hell und H. Cohén: Ueber indolartige Condensationsproducte aus Anethol.

(Eingegangen am 22. Februar 1904.)

Bekanntlich ist das von Möhlau[2]) aus Bromacetophenon (Phenacylbromid) und Anilin erhaltene Condensationsproduct ein *Pr*-Phenyl-indol, wie dies von L. Wolff[3]) nach Analogie mit dem aus Anilin und β-Bromlävulinsäure erhaltenen Indol vermuthet und von E. Fischer und Schmidt[4]) bestätigt wurde, und ebenso gehen andere halogenirte Ketone und Aldehyde, welche das Halogenatom an dem der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten, in In-

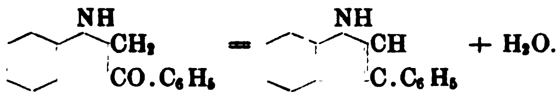
[1]) Dargestellt von G. Pastermadjan, Thèse, Genève 1900. F. Ullmann und G. Pastermadjan, Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone, diese Berichte 34, 1150 [1901].

[2]) Diese Berichte 15, 2482 [1882]. [3]) Diese Berichte 21, 123 [1888].

[4]) Diese Berichte 21, 1071 [1888].

dole über. Vergl. die Beobachtungen von Nencki und Berlinerblau[1]) über die Einwirkung von Anilin auf Chloraldehyd und Chloraceton, von Bischler und Fireman[2]) auf Desylbromid.

Das bei der Möhlau'schen Synthese entstehende Phenylindol ist aber *Pr*-2-Phenylindol und nicht *Pr*-3-Phenylindol, wie man erwarten konnte, wenn nach der Auffassung von Wolff das als Zwischenproduct entstandene Phenacylanilid unter Ringschliessung Wasser abspaltet:



E. Fischer und Schmidt[3]) haben zwar die interessante Thatsache aufgefunden, dass das auf anderem Wege dargestellte *Pr*-3-Phenylindol beim Erhitzen mit Chlorzink in das *Pr*-2-Phenylindol umgelagert werde, aber diese Umlagerung findet nur bei Gegenwart von Chlorzink statt, nicht aber bei Gegenwart von Anilin und bromwasserstoffsaurem Anilin, die bei dem Möhlau'schen Verfahren allein zugegen sein konnten.

E. Fischer und Schmidt traten daher schliesslich der Auffassung bei, dass das *Pr*-3-Phenylindol bei der Reaction sich überhaupt nicht bilde, sondern dass das *Pr*-2-Phenylindol das primäre Umsetzungsproduct sei. Nach ihrer Anschauung verbindet sich das Anilin mit gebromtem Keton unter Wasseraustritt zu dem Zwischenproduct: $\begin{matrix} C_6H_5.C.CH_2Br \\ \ddot{} \\ N.C_6H_5 \end{matrix}$, aus dem dann unter Bromwasserstoffabspaltung unmittelbar das *Pr*-2-Phenylindol entsteht.

Gegen diese Auffassung spricht aber der Umstand, dass Möhlau[4]) sein Indol auch beim Kochen von Phenacylanilid, $C_6H_5.NH.CH_2.CO.C_6H_5$, mit überschüssigem Anilin erhielt, und dass somit als Zwischenproduct dieser interessanten Reaction das Phenacylanilid nicht entbehrt werden kann.

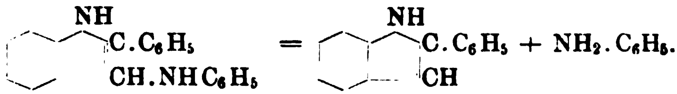
A. Bischler[5]) erklärt daher die Entstehung substituirter Indole durch Anlagerung und darauf folgende Abspaltung an das primär gebildete Phenacylanilid entsprechend den folgenden Reactionsgleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_5.CO.CH_2.NH.C_6H_5 + NH_2\,C_6H_5$$
$$= C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_2.NH.C_6H_5 + H_2O,$$
$$\text{II.}\quad C_6H_5.C(:N.C_6H_5).CH_2.NH.C_6H_5 - NH_2.C_6H_5$$
$$= C_6H_4<\begin{matrix} C_2H.C_6H_5, \\ NH \end{matrix}$$

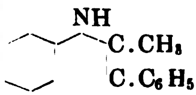
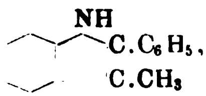
---

[1]) Diese Berichte 20, Ref. 753 [1887].
[2]) Diese Berichte 26, 1336 [1893].
[3]) Diese Berichte 21, 1811 [1888].
[4]) Diese Berichte 15, 2485 [1882].
[5]) Diese Berichte 25, 2860 [1892].

ein Vorgang, der sich wahrscheinlich in der tautomeren Form abspielt:



Diese Auffassung, wonach der zuerst an Stelle des Broms eintretende Anilinrest bei der späteren Indolbildung wieder zur Abspaltung gelangt, wird dadurch gestützt, dass Bischler und Brion [1]) nachweisen konnten, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Phenacyltoluid ebenfalls das *Pr*-2-Phenylindol entsteht, sowie dadurch, dass Collet [2]) beim Kochen des aus Bromäthylphenylketon erhaltenen Anilids, $C_6H_5.CO.CH(NH.C_6H_5).CH_3$, mit Anilin ein *Pr*-Methylphenylindol erhielt, das isomer ist mit dem von Trenkler [3]) beim Erhitzen von Methylbenzylketon-phenylhydrazon, $C_6H_5.CH_2.C(N_2H.C_6H_5).C_6H_5$, mit starker, alkoholischer Salzsäure dargestellten und das seiner Bildung nach als *Pr*-2-Methyl-3-Phenylindol (I) angesprochen werden muss, sodass für das von Collet erhaltene nur die Formel eines *Pr*-3-Methyl-2-phenyl-indols (II), übrig

I.  II. 

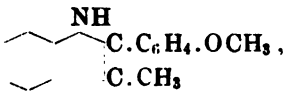
bleibt. Wäre die Reaction nach der Annahme von Wolff vor sich gegangen, so hätte man hier das Trenkler'sche *Pr*-2-Phenyl-3-methyl-indol erwarten müssen. Eine Umlagerung bei höherer Temperatur erscheint hier, da der Methinwasserstoff fehlt, aber ausgeschlossen. Trenkler selbst hat gezeigt, dass bei der Destillation seines Indols keine Umlagerung vor sich geht.

Francis Japp und Murray [5]) haben dann noch nachgewiesen, dass bei der Bildung der Indole durch Einwirkung von Anilin etc. auf Ketonanilide, $R.CO.CH(NH.C_6H_5).R_1$, z. B. auf das Desylanilid, nicht das freie Amin allein die Condensation bewirkt, sondern dass dieselbe herbeigeführt wird durch die Anwesenheit von etwas chlorwasserstoffsaurem Anilin. Für die Darstellung der Indole nach dem Möhlau'schen Verfahren ist diese Erkenntniss ohne Belang, da durch die Umsetzung mit dem halogenirten Keton genügend von dem Haloïdsalz des aromatischen Amins geliefert wird.

Gebromte Ketone, welche sich zu einer Ueberführung in Indole eignen, lassen sich nun verhältnissmässig leicht aus den Dibromiden

[1]) Diese Berichte 25, 2864 [1892].
[2]) Chem. Centralblatt 1897, I, 372. [3]) Ann. d. Chem. 248, 110.
[4]) Diese Berichte 26, 2638 [1893].

des Anethols und des Isoeugenoläthers erhalten, und wir haben daher verschiedene Amine, wie Anilin, *p*- und *o*-Toluidin, α-Naphtylamin, zunächst auf das aus dem Anetholdibromid entstehende Anisyl-brom-äthyl-keton, $C_6H_4(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$, einwirken lassen, und sind dabei zu gut krystallisirten Producten gelangt, welche gemäss den in dem Voranstehenden enthaltenen Darlegungen als *Pr*-3-Methyl-2-anisyl-indole,



zu betrachten sind.

Die Einwirkung des Anilins auf das Anisylbromäthylketon ist schon früher von dem Einen von uns und v. Günthert[1]) untersucht worden, ohne zu einem brauchbaren Resultat zu führen. Es wurden damals beim Erhitzen mit Anilin in alkoholischer oder ätherischer Lösung nur harzige Producte erhalten, indem wahrscheinlich sich die Reaction nur auf die Bildung des Anilids,

$$CH_3O.C_6H_4.CO.CH(NH.C_6H_5).CH_3,$$

beschränkte, und die erst bei höherer Temperatur eintretende Indolcondensation sich noch nicht vollzogen hatte.

Eine Acetylirung der erhaltenen Indolderivate auszuführen, gelang nicht. Es darf dies übrigens nicht wundernehmen, da auch bei anderen Indolen, welche an den beiden Kohlenstoffatomen keine ersetzbaren Wasserstoffatome mehr enthalten, wie es auch bei unseren Indolen der Fall ist, keine Acetylderivate bekannt sind. So geben Bischler und Fireman[2]) an: »Eine Acetylverbindung scheint das α,β-Diphenylindol nicht bilden zu können; jedenfalls verliefen die von uns angestellten Versuche negativ.« Ebenso erhielt Lachowicz[3]) bei der Behandlung von disubstituirten Indolen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid nur »dunkel gefärbte, schmierige Producte, aus denen keine krystallinische Verbindung ausgeschieden werden konnte«.

Experimentelles.

Die Darstellung des Anetholdibromids wurde nach bekanntem Verfahren durch langsames Eintröpfeln von Brom in die Aetherlösung des Anethols unter fortdauerndem Umrühren mit einem Witt'schen Rührer vorgenommen. Die Ueberführung in das Keton wurde, da die von Hell und v. Günthert angewandte Methode (Oxydation des Dibromids mit Chromsäure in Eisessiglösung) wegen des Umstandes,

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 200.

[2]) Diese Berichte 26, 1342 [1893]. [3]) Monatsh. f. Chem. 14, 282.

dass das bei der Oxydation frei werdende Brom grösstentheils von dem Dibromid zu einem Monobromanetholdibromid aufgenommen wurde, hauptsächlich das Monobromanisylbromäthylketon lieferte, nach dem von Wallach und Pond[1]) und gleichzeitig von Hell und Hollenberg[2]) aufgefundenen Verfahren (Einwirkung von Natriumäthylat auf das Dibromid und darauf folgendes Bromiren) ausgeführt — ein Verfahren, das zwar auch etwas umständlich ist, aber eine befriedigende Ausbeute liefert.

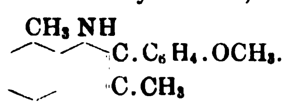
Einwirkung von Anilin auf Anisyl-bromäthyl-keton; *Pr*-2-Anisyl-3-methyl-indol.

Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Keton mit 2 Mol.-Gew. Anilin[3]) in alkoholischer Lösung 8 Stunden am Rückflusskühler und destillirt dann den Alkohol ab, so erhält man ein roth gefärbtes Oel, das nach einiger Zeit zu erstarren beginnt. Die Ausbeute an krystallisirtem Product ist jedoch eine geringe. Wurde aber das Erhitzen im Einschmelzrohre auf 120° vorgenommen, so zeigte sich, dass sich schon nach 3 Stunden eine reichliche Menge einer rein weissen, aus schimmernden Blättchen bestehenden Krystallmasse abgeschieden hatte, welche nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure aus Alkohol umkrystallisirt wurde und dann schöne, grosse, perlmutterglänzende Blätter darstellte. Aus Petroläther, worin sie sehr viel schwerer löslich ist, krystallisirt sie in büschelförmig angeordneten, feinen Nadeln; in Aether ist sie leicht löslich. Schmp. 123°.

0.0939 g Sbst.: 0.2789 g CO_2, 0.0549 g H_2O. — 0.1586 g Sbst.: 0.4690 g CO_2, 0.0919 g H_2O. — 0.1767 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 742 mm). — 0.2456 g Sbst.: 13.1 ccm N (18.5°, 736 mm).

$C_{16}H_{15}NO$.	Ber.	C 81.01,	H 6.32,	N 5.90.
	Gef.	» 80.93, 80.70,	» 6.49, 6.36,	» 5.93, 5.90.

Einwirkung von *o*-Toluidin; *Bz*-1-Methyl-*Pr*-2-anisyl-3-methyl-indol,



Auch hier erhält man beim Erhitzen am Rückflusskühler von 1 Mol.-Gew. Keton und 2 Mol.-Gew. *o*-Toluidin kein gutes Resultat, auch wenn

---

[1]) Diese Berichte 28, 2714 [1895].

[2]) Diese Berichte 28, 2088 [1895]; 29, 682 [1896].

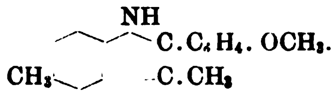
[3]) Der grosse Ueberschuss von Anilin, der von Möhlau, Bischler und auch Japp angewandt wurde, ist nach unseren Versuchen nicht nothwendig.

man 8 Stunden lang das Kochen fortsetzt. Erhitzt man dagegen im Einschlussrohr nur 3 Stunden auf 120°, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der, abgesaugt, mit Salzsäure und Wasser gewaschen, beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 127° erhalten werden kann.

0.1024 g Sbst.: 0.4911 g CO_2, 0.1652 g H_2O. — 0.1874 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{17}H_{17}NO$.	Ber. C 81.27,	H 6.77,	N 5.57.
	Gef. » 81.05,	» 6.83,	» 5.89.

Einwirkung von *p*-Toluidin; *Bz*-3-Methyl-*Pr*-2-anisyl-3-methyl-indol,



1 Mol.-Gew. Keton und 2 Mol.-Gew. *p*-Toluidin werden mit Alkohol im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt, das ausgeschiedene Product mit Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 134°, leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer löslich in Petroläther, mässig in Alkohol.

0.1739 g Sbst.: 0.5176 g CO_2, 0.1069 g H_2O. — 0.1760 g Sbst.: 8.6 ccm N (15.2°, 755 mm).

$C_{17}H_{17}NO$.	Ber. C 81.27,	H 6.77,	N 5.57.
	Gef. » 81.13,	» 6.84,	» 5.74.

Einwirkung von *α*-Naphtylamin.

Ebenso verlief die Einwirkung von *α*-Naphtylamin auf das Keton, nur schied sich das Product schwieriger aus der alkoholischen Lösung ab. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in weissen, kleinen Nadeln, welche zu flockigen Aggregaten vereinigt sind, und im getrockneten Zustand das Aussehen von zerfasertem Filtrirpapier besitzen. Die Verbindung schmilzt bei 210°, ist in Chloroform und Aether sehr leicht, in Petroläther sehr schwer löslich.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl lassen sich aus diesen Indolen keine Acetylderivate darstellen, entweder erhält man, wie bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid, das Ausgangsmaterial unverändert zurück, oder es tritt, wie mit Acetylchlorid, eine theilweise weitergehende Zersetzung und Verharzung ein.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat, welche mit dem aus Anilin erhaltenen Indol genauer durchgeführt wurde, ergab in der Hauptsache Anissäure vom Schmp. 185°, und eine zweite Säure,

welche etwa bei 228° schmolz und beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr Phenol als Spaltungsproduct lieferte, wegen ihrer geringen Menge aber nicht rein erhalten werden konnte.

Stuttgart, Laborat. für allgem. Chemie, Techn. Hochschule, Febr. 1904.

135. C. Hell und H. Bauer: Ueber indolartige Condensationsproducte des Aethylisoeugenols.

(Eingegangen am 22. Februar 1904.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Mittheilung ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung des aus dem Anethol erhältlichen Anisylbromäthylketons auf primäre Amine, wurde die gleiche Einwirkung auch mit dem aus dem Aethylisoeugenol herstellbaren Aethyleugenyl-bromäthyl-keton ausgeführt, wobei sich volle Analogie zwischen den beiden Verbindungen zeigte.

Die Darstellung des gebromten Ketons wurde nach der Vorschrift von Hell und Portmann[1]) durch Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf das Aethylisoeugenoldibromid und directes Bromiren des bei dieser Reaction erhaltenen Ketons hergestellt. Die Bromirung des Aethylisoeugenols wurde am vortheilhaftesten in Chloroformlösung, statt wie seither in ätherischer Lösung ausgeführt. Ausserdem ist für eine gute Ausbeute wesentlich von Bedeutung, dass das Aethylisoeugenol in absoluter Reinheit verwendet wird. Bei der Behandlung dieses Dibromids mit überschüssigem Natriumäthylat erhält man zuerst einen Propenyläther, welcher sich aber unter dem Einfluss von Säuren hydrolysirt und zugleich in ein Keton umwandelt. Behandelt man den Propenyläther mit Brom, so gewinnt man dasselbe gebromte Keton, welches sich auch bei der Einwirkung von Brom auf das als Umwandelungsproduct des Propenyläthers auftretende bromfreie Keton bildet. Es lässt sich der Vorgang folgendermaasen formuliren:

$$R.CHBr.CHBr.CH_3 \longrightarrow R.C(OC_2H_5):CH.CH_3$$

$$\swarrow \qquad\qquad \downarrow$$

$$R.CO.CH_2.CH_3 \longrightarrow R.CO.CHBr.CH_3.$$

Das Aethyleugenyl-β-bromäthylketon bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 79°.

---

[1]) Diese Berichte 28, 2088 [1895].

Condensation des gebromten Ketons mit Anilin.

Eine Lösung von 10 g des gebromten Ketons in einer Mischung von 6.5 g Anilin und 20 g Alkohol wurde in einer Einschmelzröhre ca. 3 Stunden bei einer Temperatur von 125° gehalten. Nach dem Erkalten war in der Bombenröhre eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche — in einem Becherglas einige Zeit sich selbst überlassen — Krystalle abschied. Diese Krystalle wurden auf einem Saugtrichter gesammelt und mit salzsäurehaltigem Wasser zur Entfernung des überschüssigen Anilins gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurden dieselben mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Der so erhaltene Körper bildet stark lichtbrechende, farblose Blättchen, welche in Aether, Benzol und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind; sie sind geruchlos. Schmp. 165°.

0.2071 g Sbst.: 0.5819 g CO_2, 0.1152 g H_2O. — 0.1096 g Sbst.: 0.3078 g CO_2, 0.0654 g H_2O. — 0.2984 g Sbst.: 13.9 ccm N (18°, 736 mm).

$C_6H_4 \langle {NH \atop C.CH_3} \rangle C.C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5)$.

Ber. C 76.87, H 6.76, N 4.98.
Gef. » 76.64, 76.61, » 6.22, 6.56, » 5.23.

Dass in der That ein Indolderivat vorliegt, wurde noch durch einige allgemeine Indolreactionen nachgewiesen. Mit salpetriger Säure entsteht sowohl in salzsaurer, wie auch in essigsaurer Lösung ein gelber Körper, welcher nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser die Liebermann'sche Nitrosaminreaction zeigte.

0.1901 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 748 mm) = 9.19 pCt.

Das Nitrosamin eines Indolderivates obiger Zusammensetzung verlangt 9.03 pCt. N.

Mit Pikrinsäure entsteht ein aus Benzol in dunkelrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erfolgte eine Aufspaltung des Pyrrolringes, und es konnte aus dem Oxydationsproduct Aethylvanillinsäure vom Schmp. 189° isolirt werden.

Condensation mit *p*-Toluidin.

5 g des gebromten Ketons wurden mit 3.72 g Paratoluidin, gelöst in 10 g Alkohol, in einer Einschmelzröhre im Bombenofen ca. 3 Stdn. auf 125° gehalten. Nach dem Erkalten wurde das schwarzbraune, ölige Reactionsproduct mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, wodurch es nach einiger Zeit erstarrte. Nach dem Absaugen und Auswaschen der Masse mit Wasser wurde dieselbe aus Alkohol mehrmals

umkrystallisirt. Sie bildete dann in reinem Zustande weisse Nädelchen vom Schmp. 174°.

0.1854 g Sbst.: 0.5232 g CO_2, 0.1152 g H_2O. — 0.2841 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 748 mm).

$$C_6H_3(CH_3){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{C.CH_3}}{>}C.C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).$$

Ber.	C 77.29,	H 7.12,	N 4.74.
Gef.	» 76.97,	» 6.95,	» 5.02.

Stuttgart, Februar 1904. Laboratorium für allg. Chemie der königl. Techn. Hochschule.

136. Franz Sachs und Hermann Loevy: Ueber die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle und Isonitrile. II.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Februar 1904.)

Wir geben im Folgenden die Ergänzungen zu unserer ersten Mittheilung[1]) über die Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf Senföle, die, wie wir bereits früher mitgetheilt hatten, nach den Gleichungen:

$$R.N:C:S + R'.Mg.J = R.N:C(R').S.Mg.J$$
$$R.N:C(R').S.Mg.J + HCl = R.NH.CS.R' + MgClJ$$

im Falle, dass das angewandte Senföl Phenylsenföl war, zu Thioacylanilinen führten.

Wir haben die Reaction weiter untersucht, erstens indem wir neue Magnesiumverbindungen zur Reaction brachten, und zweitens, indem wir andere Senföle zur Condensation benutzten.

Im Anschluss an diese Untersuchungen haben wir alsdann die Einwirkung der Grignard'schen Verbindungen auf Isonitrile studirt. Diese letzteren Körper zeichnen sich ja bekanntlich durch ihr grosses Bestreben, noch zwei einwerthige oder einen zweiwerthigen Rest anzulagern, aus; es sei nur an die Addition von Chlor oder von Sauerstoff, z. B. beim Behandeln mit Quecksilberoxyd, erinnert. Alle diese Reactionen lassen sich ja durch die Nef'schen Formel der Isonitrile R.N:C mit zweiwerthigem Kohlenstoff sehr gut erklären. Es war nun wahrscheinlich, dass auch magnesiumorganische Verbindungen sich an Isonitrile anlagern würden, und diese Vermuthung wurde durch das

[1]) Diese Berichte 36, 585 [1903].

Experiment bestätigt. Die bei der Addition erhaltenen Substanzen haben die Formel $R.N:C<\begin{smallmatrix}Aryl\\Mg.Br\end{smallmatrix}$ und geben bei der Behandlung mit Mineralsäuren vorübergehend wohl Aldehydimidderivate R.N:CH. Aryl und dann Aldehyde O:CH.Aryl. Mithin liegt in dieser Reaction ein neuer Weg zur Darstellung von Aldehyden mittels der magnesiumorganischen Verbindungen vor, der sich den in jüngster Zeit ausgeführten Synthesen mit Ameisensäureester, resp. Orthoameisensäureester und denjenigen mit Dialkylformamiden anreiht. Die Synthese haben wir zwar bisher nur im Falle des Benzaldehydes ausgeführt, doch ist nicht zu zweifeln, dass sie auch in anderen Fällen gehen wird. Ein praktisches Interesse dürfte ihr bei dem ziemlich hohen Preise der Isonitrile und bei ihren unangenehmen Eigenschaften kaum zuzusprechen sein.

Einwirkung von Methylcarbylamin auf Phenylmagnesiumbromid.

Zu einer Lösung von 6 g Phenylmagnesiumbromid wurde eine Lösung von 2 g Methylcarbylamin in absolutem Aether unter Eiskühlung zugetropft. Es entstand ein grauweisser Niederschlag. Die Lösung blieb bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen und wurde sodann, da sie sich inzwischen roth gefärbt hatte, ohne weitere Erwärmung durch Eis und verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Der ätherische Theil wurde einige Zeit vorsichtig auf dem Wasserbade erwärmt, sodass mit dem Aether noch unverändert gebliebenes Isonitril entfernt wurde. Der Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen; hierbei ging neben unverändertem Brombenzol und erheblichen Mengen Diphenyl ein gelbliches, deutlich nach Benzaldehyd riechendes Oel über. Das Destillat wurde ausgeäthert, mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, der entstandene Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wieder ausgeäthert, und sodann der Aldehyd durch sein Phenylhydrazon identificirt. Dasselbe schmolz scharf bei 157—158°; der Schmelzpunkt blieb auch unverändert, als es mit einem ad hoc hergestellten Benzalphenylhydrazon gemischt wurde.

Im weiteren Verlauf unserer Untersuchungen über das Verhalten von Senfölen gegen magnesiumorganische Verbindungen wurden bisher noch folgende Körper dargestellt:

Thiophenylessigsäure-Anilid: $C_6H_5.CH_2.CS.NH.C_6H_5$, aus Benzylmagnesiumbromid und Phenylsenföl; hellgelbe Nadeln, vom Schmp. 87° aus ca. 73-procentiger Essigsäure.

0.1796 g Sbst.: 0.4863 g CO_2, 0.0922 g H_2O. — 0.1825 g Sbst.: 10.2 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{14}H_{13}NS$. Ber. C 74.01, H 5.78, N 6.17.
Gef. » 73.87, » 5.71, » 6.31.

Thioacet-*p*-Chloranilid, $CH_3.CS.NH.C_6H_4Cl$, aus Magnesiummethyljodid und 1.4-Chlorphenylsenföl (Schmp. 45°); schwachgelbe Nadeln, Schmp. 143°, aus Essigsäure.

0.1337 g Sbst.: 0.2530 g CO_2, 0.0492 g H_2O.

C_8H_8ClNS. Ber. C 51.75, H 4.31.
Gef. » 51.59, » 4.09.

Thioacet-*p*-Phenetidid, $CH_3.CS.NH.C_6H_4.OC_2H_5$ (Thio-Phenacetin), aus Magnesiummethyljodid und *p*-Phenetylsenföl (Schmp. 63°); schwach gelbe Blättchen, aus Essigsäure, Schmp. 99—100°.

0.1383 g Sbst.: 0.1695 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{13}ONS$. Ber. S 16.41. Gef. S 16.83.

Thiopropion-*p*-Phenetidid, $C_2H_5.CS.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, aus Magnesiumäthylbromid und *p*-Phenetylsenföl; schwach gelbe Blättchen aus 75-procentiger Essigsäure, Schmp. 74—75°.

0.1403 g Sbst.: 0.3237 g CO_2, 0.0918 g H_2O.

$C_{11}H_{15}ONS$. Ber. C 63.16, H 7.18.
Gef. » 62.92, » 7.27.

Thiobenzoësäure-*p*-Phenetidid, $C_6H_5.CS.NH.C_6H_4.OC_2H_5$, aus Phenylmagnesiumbromid und *p*-Phenetylsenföl; glänzende, intensiv gelbe Blättchen aus Essigsäure. Schmp. 127°.

0.1462 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{15}H_{15}ONS$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.64.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen sind leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig etc., unlöslich in Wasser, in der Kälte löslich in Alkalien, daraus durch Säuren, auch durch Kohlendioxyd, wieder fällbar.

Als Vertreter der Körperklasse, welche zweimal die Senfölgruppe NCS enthält, wurde angewendet das Benzidinsenföl, (Schmp. 203°) und aus diesem mit Magnesiumäthylbromid das Di-thiopropionyl-Benzidin dargestellt:

$$\begin{array}{l} C_2H_5.CS.NH.C_6H_4 \\ C_2H_5.CS.NH.C_6H_4. \end{array}$$

Da das Benzidinsenföl in Aether vollständig unlöslich ist, wurde dasselbe in Tetrachlorkohlenstoff suspendirt und einige Stunden mit der Magnesiumäthylbromid-Lösung erhitzt. Das Thioanilid wurde, nach der üblichen Zersetzung der Magnesium-Verbindung, durch Kochen mit Eisessig von unverändertem Senföl getrennt; es krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in ganz schwach gelblich-weissen, verästelten Nadeln vom Schmp. 228—229°, ist in Alkalien bei gelindem Erwärmen

löslich, durch Säuren fällbar, unlöslich in Aether, Benzol, Wasser, löslich in heissem Alkohol, siedendem Eisessig.

0.1073 g Sbst.: 0.1485 g $BaSO_4$. — 0.1808 g Sbst.: 13.6 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{18}H_{20}N_2S_2$. Ber. N 8.54, S 19.51.
Gef. » 8.68, » 19.01.

Endlich wurden mit Senfölen der aliphatischen Reihe bisher folgende Körper gewonnen:

Thiobenzoësäure-Methylamid, $C_6H_5.CS.NH.CH_3$, aus Phenylmagnesiumbromid und Methylsenföl; hellgelbe, glänzende Nadeln, vom Schmp. 79°, aus verdünntem Alkohol, in Alkalien beim Erwärmen löslich, leicht löslich in Aether, mässig löslich in Benzol, Eisessig, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

0.1363 g Sbst.: 0.3167 g CO_2, 0.0710 g H_2O. — 0.1944 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 756 mm).

C_8H_9NS. Ber. C 63.57, H 5.96, N 9.28.
Gef. » 63.38, » 5.78, » 9.48.

Die Einwirkung von Allylsenföl auf die magnesiumorganischen Verbindungen erfolgt ebenfalls bei starker Reaction, die sich durch Sieden des Aethers, jedoch ohne dauernde Abscheidung eines Niederschlages kundgiebt. Es resultiren sodann aus dem Reactionsgemenge gelbe Oele von charakteristischem, schwach knoblauchähnlichem Geruch, die aber die gewöhnlichen Eigenschaften der Thioanilide zeigen, z. B. in ihrem Verhalten gegen verdünnte Alkalien. Diese Oele wurden durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck rein dargestellt; sie addiren, wie zu erwarten war, glatt 2 Atome Halogen, scheinen aber sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff zu sein, da sie sich bei Luftzutritt bald zersetzen.

Thioacet-Allylamid, $CH_3.CS.NH.CH_2.CH:CH_2$, gelbes Oel vom Sdp. 135—136° bei 17 mm Druck.

0.1080 g Sbst.: 0.2057 g CO_2, 0.0736 g H_2O. — 0.1174 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 753.5 mm).

C_5H_9NS. Ber. C 52.17, H 7.82, N 12.17.
Gef. » 51.95, » 7.62, » 12.09.

Thiopropion-Allylamid, $C_2H_5.CS.NH.C_3H_5$, gelbes Oel, Sdp. 136° bei 12 mm Druck.

0.1642 g Sbst.: 0.3354 g CO_2, 0.1209 g H_2O. — 0.2174 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 775 mm).

$C_6H_{11}NS$. Ber. C 55.81, H 8.53, N 10.85.
Gef. » 55.71, » 8.24, » 10.76.

Aus letzterer Verbindung wurde ein Bromadditionsproduct durch Einwirkung von Brom auf die Eisessiglösung des Oeles dargestellt, das in schönen, weissen Nadeln, Schmp. 179°, aus absolutem Alkohol krystallisirt. Analyse dieses Additionsproductes:

0.1658 g Sbst.: 0.1522 g CO_2, 0.0549 g H_2O. — 0.1340 g Sbst.: 5.9 ccm N (19.5°, 752 mm).

$C_6H_{11}NSBr_2$. Ber. C 24.91, H 3.81, N 4.84.
Gef. » 25.03, » 3.71, » 5.02.

Thiobenzoësäure-Allylamid, $C_6H_5.CS.NH.C_3H_5$, gelbes Oel, Sdp. 214—215° bei 17 mm Druck.

0.2905 g Sbst.: 0.7332 g CO_2, 0.1710 g H_2O. — 0.2619 g Sbst.: 18.5 ccm N (21°, 765 mm). — 0.1932 g Sbst.: 0.2457 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{11}NS$. Ber. C 67.8, H 6.21, N 7.91, S 18.08.
Gef. » 68.8, » 6.54, » 8.09, » 17.46.

Das hierzu gehörige Bromadditionsproduct krystallisirt aus Eisessig in weissen, glänzenden Nadeln, Schmp. 208—209°.

0.1167 g Sbst.: 0.1315 g AgBr.

$C_{10}H_{11}NSBr_2$. Ber. Br 47.48. Gef. Br 47.95.

---

137. Fr. Fichter und August Sulzberger: Ueber das Phenyl-benzochinon und einige Derivate des Biphenyls[1]).

(Eingegangen am 26. Februar 1904.)

Das Phenyl-benzochinon, das Chinon des Biphenyls, ist von W. Borsche[2]) und von H. B. Hill[3]) kurz beschrieben worden: Wir haben versucht, den Körper durch Oxydation eines Aminobiphenyls zu gewinnen, also analog der Methode, die für die Darstellung des Benzochinons und seiner Homologen seit den bekannten Arbeiten von Nietzki[4]) allgemein angewandt wird.

Das *o*-Aminobiphenyl, das vor allem in Betracht kommt, ist nach Huebner[5]) aus *o*-Nitrobiphenyl nur durch Reduction mit Zinn und Eisessig chlorfrei zu erhalten; es gelang uns aber, dasselbe sehr

[1]) Auszug aus der im Juli 1903 erschienenen Dissertation des Hrn. Dr. Sulzberger.

[2]) Ann. d. Chem. **312**, 220 [1900] und diese Berichte **32**, 2937 [1899].

[3]) Diese Berichte **33**, 1242 [1900].

[4]) Diese Berichte **10**, 1934 [1877] und Ann. d. Chem. **215**, 125 [1882].

[5]) Ann. d. Chem. **209**, 349 [1881].

glatt und rein aus *o*-Nitrobiphenyl darzustellen nach folgender Methode[1]):

10 g *o*-Nitrophenyl werden in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 36—40 g Stannochlorid in 120 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Die Reaction tritt unter langsamer Erwärmung ein und wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt, schliesslich wird die Lösung ganz klar und beginnt, noch heiss, zu krystallisiren. Durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wird die Ausscheidung des Chlorhydrats noch begünstigt: der abgesaugte Niederschlag giebt beim Zersetzen mit Natronlauge und Extrahiren mit Aether ein Product, das fast vollständig zwischen 296.5° und 300° übergeht und nur ganz schwache Chlorreaction zeigt. Durch einmaliges Uebertreiben mit Wasserdampf wird das *o*-Aminobiphenyl vollkommen chlorfrei erhalten und zeigt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, den Schmp. 44—45°.

Phenyl-benzochinon aus *o*-Amino-biphenyl.

Die besten Resultate erhielten wir bei der Oxydation des *o*-Aminobiphenyls mit Mangandioxyd in schwefelsaurer Lösung. 5 g *o*-Aminobiphenyl wurden mit einem heissen Gemisch von 20 g concentrirter Schwefelsäure und 60 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von 17.5 g Braunstein sofort mit dem Dampferzeuger und einem Kühler verbunden: das entstandene Phenylbenzochinon destillirt dann nach Maassgabe seiner Bildung ab und erstarrt schon im Kühler zu einer goldgelben Krystallmasse.

Das Phenyl-benzochinon krystallisirt am besten aus Petroläther in grossen, tafligen, oft langgestreckten Krystallen (bis zu 1 cm lang) von dunkelgelber Farbe: es ist geruchlos und schmilzt bei 114° (Borsche 107—108°, Hill 112—113°). Es ist in Aether, in kaltem Alkohol und in Petroläther ziemlich schwer löslich. Auch in Wasser, namentlich in warmem, ist es etwas löslich.

$C_{12}H_8O_2$. Ber. C 78.26, H 4.35.
Gef. » 78.41, 78.08, » 4.49, 4.28.

Die wässrigen Mutterlaugen von der Gewinnung des Phenylbenzochinons enthalten noch eine kleine Menge dieses Körpers: aber hauptsächlich findet sich darin Benzoësäure in grosser Quantität. Sie entsteht durch einfache Zerstörung der die Aminogruppe tragenden

[1]) An der Verwendung der schönen Methode von Graebe und Rateanu, Ann. d. Chem. 279, 257 [1894], zur Darstellung von *o*-Aminobiphenyl aus Fluoren wurden wir durch den eigenthümlichen Umstand verhindert, dass Hr. Dr. Sulzberger vermuthlich durch das Biphenyl-*o*-carbonsäurechlorid jedes Mal von unangenehmen Gesichtsausschlägen, verbunden mit starker Anschwellung der betroffenen Stellen, befallen wurde.

Molekelhälfte und ihre Bildung drückt die Ausbeute an Chinon auf etwa 11 pCt. der Theorie herab: bei Verwendung von Chromsäure als Oxydationsmittel wird das Verhältniss noch ungünstiger.

Das Phenyl-benzochinon zeichnet sich vor dem Benzochinon durch grössere Beständigkeit aus. Bei der Reduction mit Schwefeldioxyd erhält man nur das entsprechende Chinhydron, und das mit Hülfe kräftigerer Reductionsmittel darstellbare Hydrochinon, das 2.5-Dioxy-biphenyl, oxydirt sich in Lösung am Sauerstoff der Luft sofort wieder zum Chinhydron.

Das Phenyl-benzochinhydron bildet, aus ganz verdünntem Alkohol oder ebensolcher Essigsäure umkrystallisirt, durchsichtige Blättchen von violetter Farbe, die im auffallenden Licht schönen Metallglanz zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 177° (Borsche 174—176°), doch beginnt schon zwischen 150° und 160° eine merkliche Zersetzung, und auch beim Umkrystallisiren aus heissen Lösungsmitteln zersetzt sich immer ein Theil des Körpers.

$C_{24}H_{18}O_4$. Ber. C 77.83, H 4.86.
Gef. » 77.62, 77.66, » 4.88, 4.79.

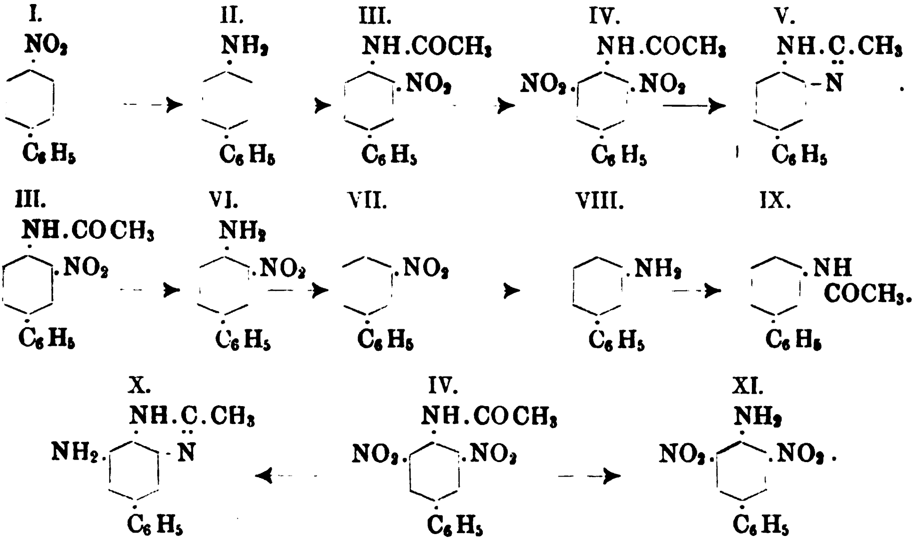
Neben dem *o*-Nitro-biphenyl, das uns über das *o*-Amino-biphenyl zum Phenyl-benzochinon geführt hatte, erhält man bei der Nitrirung von Biphenyl[1]) reichliche Mengen von *p*-Nitro-biphenyl; in dem Bestreben, auch dieses für unsere Zwecke nutzbar zu machen, wandelten wir es durch eine Reihe einfacher Reactionen in *m*-Amino-biphenyl um, das nun seither auch von Jacobson und Loeb[2]) beschrieben worden ist. Die von uns schliesslich nach genauer Charakterisirung sämmtlicher Zwischen- und Neben-Producte erhaltene Menge von *m*-Aminobiphenyl erlaubte übrigens keinen Versuch der Oxydation desselben zum Phenyl-benzochinon.

Um vom *p*-Nitro-biphenyl (I) zum *m* Aminobiphenyl (VIII) zu gelangen, haben wir das Erstere reducirt zum *p*-Aminobiphenyl (II), dieses acetylirt und das Acetylderivat nitrirt, wodurch nebeneinander ein Mononitroacetaminobiphenyl (III) und ein Dinitroacetaminobiphenyl (IV) entstanden. Das Mononitroderivat wurde als 3-Nitro-4-acetamino-biphenyl charakterisirt durch die Reduction zur entsprechenden Anhydrobase, dem *μ*-Methyl-3.4-biphenylimidoazol (V); andererseits wurde das 3-Nitro-4-acetamino-biphenyl entacetylirt zum 3-Nitro-4-amino-biphenyl (VI), das durch Diazotiren und Verkochen in absolut-alkoholischer Lösung das 3-Nitro-biphenyl (VII) lieferte, aus welchem das 3-Amino-biphenyl (VIII) und dessen Acetylderivat (IX) erhalten wurden.

[1]) Ann. d. Chem. 207, 352 [1881] und 209, 340 [1881].

[2]) Diese Berichte 36, 4084 [1903].

Das 3.5-Dinitro-4-acetaminobiphenyl wurde näher charakterisirt einerseits durch Reduction zum **5-Amino-μ-methyl-3.4-biphenylimidazol** (X), und andererseits durch Verseifung zum **3.5-Dinitro-4-amino-biphenyl** (XI):



p-Amino-biphenyl wird sehr glatt erhalten durch Eintragen einer alkoholischen Lösung von *p*-Nitrobiphenyl in die stark salzsaure Lösung von in geringem Ueberschuss angewandtem Stannochlorid: nach Ablauf der heftigen Reaction krystallisirt reines *p*-Aminobiphenylchlorhydrat aus. Es wird mit Hülfe von Alkali in die ohne weiteres reine Base verwandelt[1]).

3-Nitro-4-acetamino-biphenyl: In eine Lösung von *p*-Acetaminobiphenyl in der 10-fachen Menge Eisessig, die auf 70° erwärmt ist, lässt man ein dem angewandten Acetaminobiphenyl gleiches Gewicht Salpetersäure (d = 1.51), die mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist, eintröpfeln. Nach einigem Stehen bei der angegebenen Temperatur lässt man abkühlen und fällt mit Wasser aus: der gelbe Niederschlag enthält geringe Mengen das Dinitroderivates, das in Folge seiner Unlöslichkeit in heissem Alkohol leicht vom Hauptproduct getrennt werden kann.

---

[1]) Elektrolytische Reductionsversuche mit Lösungen von *p*-Nitrobiphenyl in alkoholischer Schwefelsäure an Platin- oder Blei-Kathoden bei 60—80° lieferten nach Aufwendung etwa des Doppelten der berechneten Ampère-Stunden ziemlich glatt *p*-Aminobiphenylsulfat als farblosen, seideglänzenden Niederschlag.

Das 3-Nitro-4-acetamino-biphenyl krystallisirt aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 132°.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 65.62, H 4.68, N 10.94.
Gef. » 65.38, 65.41, » 4.83, 4.80, » 11.14.

μ-Methyl-3.4-biphenylimidazol wird aus dem 3-Nitro-4-acetaminobiphenyl erhalten durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, wobei eine Lösung entsteht, aus der namentlich bei Salzsäurezusatz das Chlorhydrat ausfällt: die mit Alkali daraus gewonnene Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus heissem Wasser in Form kleiner, farbloser Blättchen vom Schmp. 116°.

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.54.

3-Nitro-4-amino-biphenyl resultirt aus dem 3-Nitro-4-acetaminobiphenyl durch Verseifen mit alkoholischem Kali: nach dem Abdestilliren eines Theiles des Lösungsmittels krystallisirt die dunkelrothe Nitrobase aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol eigenthümlich gekrümmte, prachtvolle, rothe Nadeln mit gelbgrünem Flächenschimmer vom Schmp. 167° bildet.

$C_{12}H_{10}O_2N_2$. Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.
Gef. » 67.59, 67.17, » 4.54, 5.01, » 13.35.

3-Nitro-biphenyl: 3 Nitro-4-aminobiphenyl wird in eiskalter, schwefelsaurer, alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Aethylnitrit diazotirt; da das zuerst entstehende Sulfat des 3-Nitro-4-aminobiphenyls aus dem Alkohol in feinen Nädelchen ausfällt, so kann man an dem schliesslichen Verschwinden dieses Niederschlages das Ende der Diazotirung erkennen. Beim Verkochen auf dem Wasserbade entweichen Stickstoff, Aldehyd und Alkohol, und es hinterbleibt ein dunkelgelbes Oel, das, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, erstarrt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol in blassgelben Blättchen erhalten wird: den Schmelzpunkt unserer Präparate bestimmten wir zu 58.5° (Jacobson und Loeb: 61°).

$C_{12}H_9O_2N$. Ber. C 72.36, H 4.52, N 7.03.
Gef. » 72.83, 72.66, » 4.94, 4.64, » 7.02.

3-Amino-biphenyl: Die Rednction unseres 3-Nitrobiphenyls mit Stannochlorid und Salzsäure, in der bei den Isomeren beschriebenen Art durchgeführt, ergab ein nicht sofort reines Product: die erhaltene Base wurde nach Destillation mit Wasserdampf in das Sulfat übergeführt, das aus heissem Wasser in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln herauskommt[1]).

$(C_{12}H_{11}N)_2.H_2SO_4$. Ber. S 7.34. Gef. S 7.73.

[1]) Die von Jacobson und Loeb am Sulfat beobachtete Hygroskopicität zeigte unser Präparat nicht.

Die aus dem Sulfat freigemachte, mit Aether extrahirte Base erstarrt nach dem Abdestilliren des Aethers: sie wird aus verdünntem Alkohol durch Verdunsten im Vacuumexsiccator in dünnen, farblosen Blättchen vom Schmp. 30° (Jacobson und Loeb: 30°) erhalten, die sich an Licht und Luft bald dunkel färben.

$C_{12}H_{11}N$. Ber. C 85.25, H 6.51, N 8.28.
Gef. » 85.31, » 6.66, » 8.47.

3-Acetamino-biphenyl bildet sich aus dem 3-Aminobiphenyl durch Erhitzen der benzolischen Lösung mit Essigsäureanhydrid und krystallisirt dann direct aus: es wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder noch besser aus Benzol rein erhalten in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 148°.

$C_{14}H_{13}ON$. Ber. C 79.62, H 6.16, N 6.63.
Gef. » 79.49, » 6.28, » 6.67.

3.5-Dinitro-4-acetamino-biphenyl, das in heissem Alkohol fast unlösliche Nebenproduct der Nitrirung des 4-Acetaminobiphenyls, dessen Bildung durch höhere Temperatur und grösseren Ueberschuss an Salpetersäure begünstigt wird, wird am besten aus heissem Eisessig oder aus heissem Nitrobenzol krystallisirt in Gestalt äusserst feiner, hellgelber, seideglänzender Nädelchen vom Schmp. 240—241°.

$C_{14}H_{11}O_5N_3$. Ber. C 55.81, H 3.65, N 13.95.
Gef. » 55.90, » 3.84, » 14.00.

Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure löst sich das Dinitroderivat auf zum Chlorhydrat des 5-Amino-μ-methyl-3.4-biphenylimidazols; die in Aether ziemlich schwer lösliche Base wird zur Reinigung aus alkoholischer Lösung durch Salzsäure als Chlorhydrat gefällt, aus dem Salz wieder freigemacht und dann aus warmem Wasser umkrystallisirt: sie schmilzt bei 94° und löst sich leicht in Alkohol und in heissem Wasser.

$C_{14}H_{13}N_3$. Ber. C 75.33, H 5.83, N 18.83.
Gef. » 75.30, » 5.99, » 19.03.

Das 5-Amino-μ-methyl-3.4-biphenylimidazol zeigt in seinem ganzen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem von Niementowski[1]) beschriebenen Aethenyltriamidotoluol.

3.5-Dinitro-4-amino-biphenyl: 3.5-Dinitro-4-acetaminobiphenyl wird in überschüssiger, verdünnter, alkoholischer Kalilauge suspendirt und langsam zum Sieden erhitzt: nach und nach löst sich alles auf, und im nächsten Moment beginnt das Verseifungsproduct in langen

[1]) Diese Berichte 19, 719 [1886].

Nadeln auszukrystallisiren. Das 3.5-Dinitro-4-aminobiphenyl kann aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt werden und bildet orangegelbe, dünne Nadeln oder Täfelchen vom Schmp. 233°.

$C_{12}H_9O_4N_3$. Ber. C 55.59, H 3.47, N 16.21.
Gef. » 55.51, » 3.61, » 16.31.

Basel, Februar 1904. Universitätslaboratorium I.

---

138. J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Auf den Aufsatz des Hrn. Balbiano[1]) sei erwidert, dass, wenn mir Hr. Balbiano Unkenntniss der Literatur über die Acetylzahlen oder ein Vergessen der Industrie der »geblasenen Oele« vorwirft, er meine »Chem. Anal. of Oils, Fats & Waxes«, deren 2. Auflage bereits 1898 erschienen ist, und eine Anzahl von Aufsätzen, die ich seit einer Reihe von Jahren über die »Acetylzahl« veröffentlicht habe, sowie meine letzte ausführliche Arbeit über »die Bedeutung der Acetylzahl in der Fettanalyse« im »Analyst« 1899, 319, nicht gelesen haben kann. Diese letzte Arbeit behandelt auch die Oxydation der Oelsäure und der »geblasenen Oele«, und auf diese Arbeit habe ich in meinen Aufsätzen über die »Theorie der Verseifung« mehrfach hingewiesen. Sie ist von mir selbst im »Jahrbuch der Chemie« IX, 355 besprochen worden, und auch in den Referaten verschiedener Zeitschriften — möglicherweise nicht im »Moniteur scientifique du Dr. Quesneville« — erwähnt worden. Die speciell hierher gehörende Tabelle ist in meinem »Laboratoriumsbuch für die Fett- und Oel-Industrie«[2]) S. 80 abgedruckt.

Hr. Balbiano hätte dort finden können, dass die Oelsäure durch Einblasen von Luft sogar bei 120° oxydirt wird und dann Acetylzahlen liefert.

Hr. Balbiano legt sich die Sache wie folgt zurecht: Oelsäure wird durch Einblasen von Luft bei 200° oxydirt und liefert Acetylzahlen; Leinölsäureester sind leicht oxydirbar und liefern Acetylzahlen; ergo muss während der Verseifung von Talg in der in der Industrie üblichen Weise die im Talg enthaltene Oelsäure »mittelst des Hydroxylmechanismus« oxydirt werden.

London.

---

[1]) Heft 1, S. 155. [2]) Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1902.

139. Alfred Stock und Oskar Guttmann: Ueber den Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon[1]).

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Zur Entwickelung des Antimonwasserstoffes benutzten wir das früher von Stock und Doht beschriebene Verfahren, d. h. die Einwirkung von kalter, verdünnter Salzsäure auf eine pulverförmige Legirung von 1 Theil Antimon mit 2 Theilen Magnesium. Zur Darstellung derselben wurden 20 g fein gepulvertes, reines Antimon mit 40 g Magnesiumpulver innig gemengt, in eine aus Eisenblech gebogene, 70 cm lange Rinne gebracht und in einem Eisenrohr von 25 mm innerem Durchmesser in einer Wasserstoffatmosphäre möglichst schnell auf Rothgluth erhitzt. Sobald das ganze Rohr glühte, wurden die Flammen des Verbrennungsofens gelöscht. Zur Trennung des allein brauchbaren pulverigen Antheils von den geschmolzenen Stücken wurde das im Wasserstoffstrom erkaltete Reactionsproduct durch ein Sieb von $1/2$ mm Maschenweite getrieben. Wir konnten die frühere Angabe bestätigen, dass man zur Darstellung des Antimonwasserstoffs die Magnesiumlegirung in die Säure eintragen muss, nicht aber Letztere zur Legirung treten lassen darf. In diesem Falle erhält man nicht nur einen sehr schwierig zu regelnden Gasstrom, sondern auch ein Gas, welches verhältnissmässig arm an Antimonwasserstoff ist. Wir führen dies darauf zurück, dass bei der Einwirkung der Säure auf eine grössere Menge der Legirung starke örtliche Erwärmung stattfindet, welche einen Theil des gebildeten Antimonwasserstoffes wieder zersetzt.

Stock und Doht verfuhren zur Darstellung des Gases so, dass sie die Legirung aus einem mit weitem Gummischlauch und Klemmschraube versehenen Reagensglase durch Klopfen mit der Hand in die gekühlte Säure in kleinen Portionen eintrugen. Weil wir für unsere Versuche grössere Mengen Antimonwasserstoff brauchten, erschien uns die geschilderte Methode zu mühselig, und wir construirten den nachstehend abgebildeten Apparat, welcher das Einbringen der Legirung in die Säure mechanisch besorgt und den wir für alle ähnlichen Fälle empfehlen können. Die Antimonmagnesiumlegirung wird durch den

[1]) Diese und die folgende Mittheilung bilden eine Fortsetzung der vor einiger Zeit erschienenen beiden Arbeiten von Stock und Doht (diese Berichte 34, 2339 [1901] und 35, 2270 [1902]). Hr. W. Doht hat auch noch einige der in der vorliegenden Abhandlung besprochenen chemischen Reactionen des Antimonwasserstoffes ausgeführt und in seiner Inaugural-Dissertation (Berlin, 1903) veröffentlicht.

seitlichen Stutzen *A* in das Rohr *B* eingefüllt, dessen Boden mit einer 4 mm weiten Durchbohrung *C* versehen ist. In der Mitte befindet sich der 4.5 mm starke, runde Hartgummistab *D* (derartige Hartgummistäbe sind als Stricknadeln zu kaufen), welcher unten bei *C* schraubenförmig zugefeilt ist. An seinem oberen Ende trägt er eine Laufscheibe, welche unter Zwischenschaltung einer Uebertragung von einer Wasserturbine oder dergl. in langsame Umdrehung versetzt werden kann. Das Rohr *B* endigt oben in eine tiefe Rinne *E*, welche mit Quecksilber gefüllt wird. In das Quecksilber taucht die kleine mit Gummischlauch an dem Hartgummistab befestigte Glaglocke *F*, welche auf diese Weise zum gasdichten Abschluss des Rohres *B* dient.

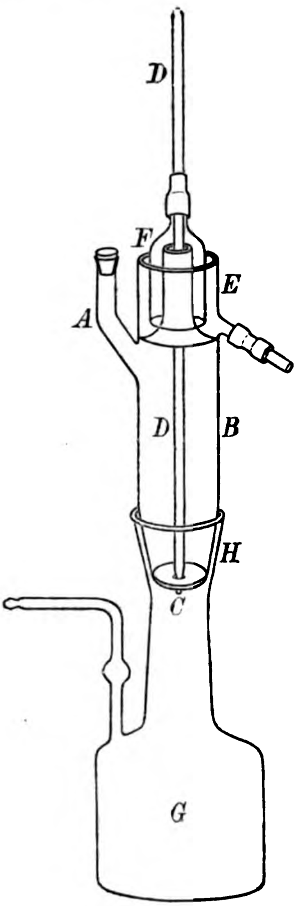


Fig. 1.

Sobald man den Stab *D* in Umdrehung versetzt, lässt die Schraube *C* die Legirung in ganz gleichmässigem und durch die Schnelligkeit der Drehung leicht regulirbarem Strome in die auf 0° gehaltene Salzsäure (spec. Gewicht 1.06) fallen, welche sich in dem Gefäss *G* befindet. Letzteres trägt das Rohr *B* im Schliff *H*. Sobald die Legirung mit der Säure in Berührung kommt, wird sie zersetzt, und es entwickelt sich ein Gasstrom von grosser Constanz, sodass man den Apparat stundenlang ohne Aufsicht gehen lassen kann. Das Gas passirt zwei kleine Waschflaschen mit Wasser und einige enge Chlorcalcium- und Phosphorpentoxyd-Röhren (Phosphorpentoxydröhren werden am besten so gemacht, dass man das Rohr mit Glaskugeln füllt und Phosphorpentoxyd darauf schüttet; dadurch wird die trocknende Oberfläche sehr vergrössert und das Zusammenbacken des Phosphorpentoxydes verhindert). Der Antimonwasserstoff wird dann in einem U-Rohr mit flüssiger Luft condensirt und schliesslich in ein anderes, auf — 65° abgekühltes Röhrchen hineinfractionirt, wobei man die ersten Antheile, welche Spuren Kohlensäure enthalten können, verwirft. Mit so dargestelltem Gase wurden die folgenden Versuche aus-

geführt. Blieb uns einmal ein Rest Antimonwasserstoff übrig, so liessen wir ihn im Röhrchen erstarren und hoben das Letztere in flüssiger Luft auf. Er hält sich unter diesen Umständen unbegrenzt lange ohne Veränderung.

Physikalische Constanten des Antimonwasserstoffes[1]).

Unsere ersten Versuche galten der Feststellung einiger physikalischer Constanten des Antimonwasserstoffes, seiner Dichte als Gas und Flüssigkeit und seiner Löslichkeit in mehreren Lösungsmitteln. Die Gasdichte hatten Stock und Doht früher schon einmal annähernd bestimmt (diese Berichte 34, 2344 [1901]); dabei war es ihnen hauptsächlich um die Controllirung der Formel SbH_3 zu thun gewesen, und sie führten die Bestimmung in ziemlich roher Weise aus, indem sie ein mit Wasserstoff gefülltes Pyknometergefäss durch Verdrängung mit Antimonwasserstoff füllten und wogen. Damals schon waren die für die Dichte gefundenen Werthe höher, als die für »normales« Gas berechneten. Bei unseren neuen Versuchen verfuhren wir sorgfältiger. Wir bedienten uns eines erheblich grösseren Gefässes von über 60 ccm Inhalt, evacuirten es vollständig mit der Quecksilberluftpumpe und leiteten längere Zeit Antimonwasserstoff durch, ehe wir es schlossen. Das Schliessen geschah durch rasches Abschmelzen von dünnen Capillaren, zu denen Zuleitungs- und Ableitungs-Rohr des Gefässes ausgezogen waren. Bei dieser Methode sind die Fehler, welche durch die geringfügige Antimonabscheidung an den Schmelzstellen der Capillaren entstehen, verschwindend klein und jedenfalls viel geringer als bei Verwendung von Hähnen, die bei den früheren Versuchen benutzt waren. Das zur Dichtung verwendete Fett absorbirt und zersetzt nämlich den Antimonwasserstoff sehr schnell, wobei es sich schwarz färbt. Wir nahmen die Füllung des Gefässes in einem Wasserbade von 15° vor und ermittelten seinen Inhalt durch Auswägen mit Quecksilber. Einer unserer Versuche gab uns folgende Zahlen:

Gefäss mit Antimonwasserstoff (15°, 754 mm)	30.2410 g,
» » Luft (21°, 754 mm)	29.9826 »,
Gewicht des Quecksilbers (15°)	852.26 ».

Daraus berechnet sich, dass 62.86 ccm Antimonwasserstoff 0.3333 g wiegen; 1 ccm Antimonwasserstoff wiegt also bei 15° und 754 mm Druck 5.302 mg, d. h. die Dichte des Antimonwasserstoffes ist unter diesen Umständen 4.360-mal grösser als die der Luft und 62.95-mal grösser als die des Wasserstoffes von gleichem Druck und gleicher

[1]) Siehe auch diese Berichte 35, 2273 [1902].

Temperatur. Andere Bestimmungen ergaben die auf Luft bezogenen Dichten 4.385 (15°, 754 mm) und 4.344 (15°, 760 mm). Unter Zugrundelegung des Mittelwerthes 4.360 (3.944 bezogen auf Sauerstoff) findet man, dass die Dichte des Antimonwasserstoffes um 2.95 pCt. grösser ist, als die für »normalen« Antimonwasserstoff berechnete. Das entspricht völlig der Theorie, welche ja für ein so hochmolekulares Gas eine grössere Dichte in Folge der Molekularattraction voraussehen liess. Mit der grösseren Dichte steht in Zusammenhang, dass ein Theil Antimonwasserstoff bei der Zersetzung nicht genau 1.5 Theile, sondern mehr, und zwar 1.544 Theile Wasserstoff liefern muss. Diesen Schluss konnten wir bei den in der folgenden Mittheilung beschriebenen Versuchen bestätigen.

Die Bestimmung der Dichte des flüssigen Antimonwasserstoffes führten wir aus, indem wir den Auftrieb maassen, welchen ein in mehreren Cubikcentimetern Antimonwasserstoff frei schwimmender Glaskörper von etwa 1 ccm Inhalt bei —25° und —50° erfuhr. Um die Zersetzung des Antimonwasserstoffes durch die Luft zu verhüten, leiteten wir auf die Oberfläche der Flüssigkeit einen langsamen Kohlensäurestrom. Das Volumen des Glaskörpers bei den niedrigen Temperaturen ermittelten wir, indem wir ihn gleichfalls bei —25° und —50° in reinem Schwefelkohlenstoff wogen, dessen Dichte unter diesen Umständen bekannt ist. Wir fanden so die Werte $D^{-25} = 2.26$ und $D^{-50} = 2.34$.

Ein Volumen Wasser löst bei Zimmertemperatur $^1/_5$ Volumen Antimonwasserstoff[1]). Die Lösung hält sich ziemlich lange, wenn das Wasser rein und ganz luftfrei ist; bei Gegenwart von Luft erfolgt rasch Trübung, Braun- und Schwarz-Färbung.

Grösser ist die Löslichkeit in Alkohol, 15 Theile Gas in 1 Theil Alkohol; die alkoholische Lösung zersetzt sich weit schneller als die wässrige. Dasselbe gilt von den Lösungen in Aether, Petroläther und Benzol, welche gleichfalls erhebliche Mengen des Gases absorbiren.

Bei weitem das beste Lösungsmittel für Antimonwasserstoff scheint Schwefelkohlenstoff zu sein; von ihm löst ein Volumen bei 0° nicht weniger als 250 Volumina Antimonwasserstoffgas. Diese grosse Löslichkeit liess uns an eine chemische Einwirkung der beiden Körper

[1]) Jones (Journ. chem. Soc. 29, 641 [1876]) fand, die Löslichkeit betrage 5.32 ccm im Liter. Der Unterschied erklärt sich dadurch, dass er mit Wasserstoff arbeitete, welcher nur sehr wenig Antimonwasserstoff enthielt. In »Dammer, Handbuch der anorganischen Chemie, 1894, Band II, 1, S. 194« steht unter Berufung auf Jones (?) die irrthümliche Angabe, ein Volumen Wasser löse 4—5 Volumina Antimonwasserstoff.

denken; es ergaben sich jedoch keinerlei Anhaltspunkte für diese Annahme. Beim Kochen der Lösung entweicht zunächst der Antimonwasserstoff, und der Rückstand ist reiner Schwefelkohlenstoff. Uebrigens stellt sich auch in der Schwefelkohlenstofflösung bald Antimonabscheidung ein.

Reactionen des Antimonwasserstoffes.

Von den chemischen Reactionen des Antimonwasserstoffes ist die einfachste sein Zerfall in Antimon und Wasserstoff. Bei dem stark endothermischen Charakter der Verbindung ist es nicht wunderbar, dass dieser Zerfall explosionsartig vor sich gehen kann. Das geschieht, wie bereits früher mitgetheilt wurde, beim Durchschlagen elektrischer Funken. Es genügt aber auch schon, eine Stelle des Glasgefässes, in welchem sich das Gas befindet, schnell zur Rothgluth zu erhitzen. Will man, wie wir es oft thaten, mit Antimonwasserstoff gefüllte Gefässe durch Abschmelzen von Capillaren schliessen, so muss man die Capillaren ganz eng wählen. Anderenfalls liegt immer die Gefahr einer Explosion vor. Einmal eingeleitet, pflanzt sich die Explosion unter Feuererscheinung durch den gesammten Apparat, selbst lange, nur $^1/_2$ mm weite Capillaren, fort und zertrümmert dünnwandige Glastheile unter starkem Knall. Meist verläuft ein derartiger Zwischenfall ganz unschädlich, da die Gewalt der Explosion nur mässig ist und den — immer ziemlich grossen — Sprengstücken nur eine geringe Geschwindigkeit ertheilt. Trotzdem ist Vorsicht beim Arbeiten mit dem Gase geboten; vor allem soll man die Augen stets durch eine Brille schützen. Als wir einmal etwa 1 ccm flüssigen Antimonwasserstoff verdampfen liessen, trat plötzlich ohne jede ersichtliche Veranlassung — es war keine Flamme oder dergl. in der Nähe — Explosion des Gases ein, die sich auch auf die Flüssigkeit fortpflanzte. Unter lautem Knall und mit dunkelrother Flamme wurde das Glasgefäss zertrümmert. Aber auch hier geschah weiter nichts, als dass die Hand, welche das Röhrchen gehalten hatte, von abgeschiedenem Antimon geschwärzt wurde. Brandwunden entstanden nicht; die bei der Explosion auftretende Feuererscheinung ist also nur von geringer Wärmeentwickelung begleitet. In Folge dessen wird auch nur ein kleiner Theil des plötzlich massenhaft frei werdenden Antimons oxydirt, und der gleichzeitig entstehende Wasserstoff entzündet sich nicht.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Zersetzung des Antimonwasserstoffes mit sehr verschiedener Geschwindigkeit je nach der Art des Gefässes, in welchem man ihn aufbewahrt. Trocken und in ganz sorgfältig gereinigten Glas- oder Quarz-Gefässen zerfällt innerhalb

24 Stunden nur ein kleiner Bruchtheil eines Procentes. Sobald aber die Antimonabscheidung einmal begonnen hat, steigert sich die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr erheblich. Infolgedessen ist die Haltbarkeit des Gases in einem vorher mit einem Antimonspiegel überzogenen Gefässe weit geringer; im Laufe eines Tages sind bei gewöhnlicher Temperatur schon 90 pCt. gespalten. Aehnlich wie Antimon wirken Mattätzung der Gefässwände, Arsen- und Silber-Spiegel oder Quecksilber. Näheres über deren Einfluss sowie über den Gang der Zersetzung bringt die folgende Mittheilung.

Das Licht ist ohne Wirkung auf den Selbstzerfall des Gases. Drei gleichzeitig mit Antimonwasserstoff gefüllte Glasrohre, von denen je eines im Dunkeln, im zerstreuten Tageslicht und in der hellen Sommersonne aufgehoben wurde, blieben lange klar und begannen dann ungefähr zur selben Zeit, sich mit Antimon zu beschlagen.

Auch durch Radiumstrahlung, wenigstens den durch Glas hindurchgehenden Theil, findet keine Beschleunigung der Spaltung statt, wie wir feststellten, indem wir einige Radiumbromidkrystalle an der Aussenseite eines mit Antimonwasserstoff gefüllten dünnwandigen Glases befestigten.

Ausserordentlich beschleunigt wird die Antimonabscheidung durch Gegenwart von Wasser als Flüssigkeit oder Dampf. In einem feuchten Glasrohr zersetzt sich das Gas schon in 24 Stunden fast vollständig.

Flüssiger Antimonwasserstoff zerfällt bei Zimmertemperatur sehr schnell. Wir schmolzen etwa $^1/_4$ ccm in ein gereinigtes und getrocknetes, starkwandiges Capillarrohr ein: Nach wenigen Stunden schon trübte sich die anfangs wasserklare Flüssigkeit, und ein Antimonspiegel setzte sich an den Wandungen ab. Nach 24 Stunden war die Flüssigkeit verschwunden; das Antimon bekleidete den unteren Theil des Rohres in dicker Schicht, die auf der Innenseite schon mit blossem Auge Krystalle erkennen liess.

Um festzustellen, ob nicht der Zerfall des SbH_3 zunächst zu einem Antimonwasserstoff mit niedrigerem Wasserstoffgehalt führe, füllten wir ein mit einem Antimonspiegel überzogenes Glasgefäss mit Antimonwasserstoff, evacuirten es nach mehreren Stunden, als man annehmen konnte, dass der Zerfall des Gases im besten Gange war, und erhitzten es bis zum Sublimiren des Antimons. Es wurde kein Gas frei, sodass also Bildung eines nicht flüchtigen Antimonwasserstoffes ausgeschlossen ist.

Besonderes Interesse bietet die Einwirkung von Sauerstoff auf Antimonwasserstoff. Die beiden Gase reagiren schon bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung

$$2\,SbH_3 + 3\,O = 2\,Sb + 3\,H_2O.$$

Die Vereinigung ist bei Zimmertemperatur erst nach 24 Stunden einigermaassen vollständig. In Folge dessen hat ein Theil des angewandten Antimonwasserstoffes Zeit, in Antimon und Wasserstoff zu zerfallen, sodass stets ein kleiner Gasrest zurückbleibt, auch wenn man die theoretische Menge Sauerstoff zum Antimonwasserstoff zugegeben hatte. Das Antimon scheidet sich bei diesem Versuche als dicker Spiegel am Glase ab, an dem sich bei Anwendung nicht zu geringer Gasmengen die gebildeten Wassertröpfchen erkennen lassen.

Luft oxydirt das Gas gleichfalls, natürlich entsprechend langsamer als reiner Sauerstoff. Die Reaction tritt, wenn auch sehr langsam, noch bei — 90°, der Schmelztemperatur des Antimonwasserstoffs, ein und führt dann zur Abscheidung gelben Antimons. Hierauf kommen wir ausführlicher am Schlusse dieser Mittheilung zurück.

Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist keine Veränderung des Antimonwasserstoffes mehr zu beobachten. Er sinkt in flüssiger Luft als weisse, flockige Masse zu Boden und bleibt nach dem Verdampfen der Luft unangegriffen zurück.

Wir möchten darauf hinweisen, dass auch der Arsenwasserstoff, obgleich selbst bei gewöhnlicher Temperatur gegen Sauerstoff indifferent, in Form der Doppelverbindung BBr_3, AsH_3[1]) so oxydabel ist, dass an der Luft Selbstzündung erfolgt.

Wie Sauerstoff werden auch Stickoxydul und Stickoxyd vom Antimonwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, und zwar NO schneller als N_2O. Die Reaction mit Stickoxyd ist in 24 Stdn. beendet und liefert neben Antimon und Wasser Stickoxydul, Stickstoff und Ammoniak. Es scheinen die drei Reactionen

$$6\,NO + 2\,SbH_3 = 3\,N_2O + 3\,H_2O + 2\,Sb,$$
$$3\,NO + 2\,SbH_3 = 3\,N + 3\,H_2O + 2\,Sb \text{ und}$$
$$3\,NO + 5\,SbH_3 = 3\,NH_3 + 3\,H_2O + 5\,Sb$$

neben einander herzugehen, wobei Letztere etwas zurücktritt. Es sei hervorgehoben, dass wir mit einem grossen Ueberschuss an Stickoxyd arbeiteten.

Indifferent gegenüber dem Antimonwasserstoff verhalten sich Wasserstoff, Stickstoff und Ammoniakgas, d. h. es erfolgt bei ihrer Gegenwart nur die gewöhnliche Spaltung des Gases. Sie wird durch Anwesenheit von Ammoniak aber sehr beschleunigt. Erhitzt man ein Gemenge der genannten Gase mit Antimonwasserstoff schnell, so erfolgt Explosion, wenn die Menge des Letzteren genügend war.

Auch Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung. Lässt man durch eine Mischung von Kohlendioxyd und Anti-

[1]) Stock, diese Berichte 34, 949 [1901].

monwasserstoff mehrere Stunden lang elektrische Funken schlagen, so findet die Reaction

$$2\,SbH_3 + 3\,CO_2 = 2\,Sb + 3\,H_2O + 3\,CO$$

statt.

Gasförmiger Chlorwasserstoff erhöht die Geschwindigkeit des Selbstzerfalles. Daraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, bei der Darstellung des Antimonwasserstoffes mit Hülfe von Salzsäure deren Dämpfe durch Waschen mit Wasser sorgfältig zu absorbiren, um ein haltbares Gas zu bekommen.

Beim Zusammentreten mit Chlor bildet der Antimonwasserstoff unter starkem Knall und Feuererscheinung weisse Nebel. Brom reagirt dampfförmig und flüssig gleichfalls augenblicklich, aber ohne auffallende äussere Erscheinungen. Auch Jod bildet, wenngleich viel langsamer, Jodantimon und Jodwasserstoff.

Schwefelwasserstoff lässt keine Einwirkung auf den reinen Antimonwasserstoff erkennen. Brunn[1]), der eine Bildung von Antimonsulfid festgestellt haben wollte, hatte wohl nicht nur sehr verdünntes, sondern auch unreines Gas unter den Händen.

Gegen wässrige Lösungen ist Antimonwasserstoff empfindlich, sobald sie oxydirender oder alkalischer Natur sind. Wasserstoffsuperoxydlösung, Chlorwasser, starke Salpetersäure wirken heftig ein, letztere beiden unter Explosionserscheinungen. Lösungen von Ammoniak oder fixen Alkalien führen schnellen Zerfall in Antimon und Wasserstoff herbei.

Wir machten Versuche, ob der Antimonwasserstoff mit Borbromid eine dem oben erwähnten AsH_3, BBr_3 entsprechende Verbindung gebe. Als wir über erstarrtem Borbromid bei -80^0 einige Tropfen Antimonwasserstoff verflüssigten und dann die Temperatur steigen liessen, trat beim Schmelzen des Borbromides unter Feuererscheinung eine explosionsartige Zersetzung ein, die von starker Antimonabscheidung begleitet war. Keine besseren Resultate erzielten wir, als wir Borbromiddämpfe bei -90^0 in flüssigen Antimonwasserstoff leiteten. Auch hier erfolgte bei der niedrigen Temperatur Schwarzfärbung durch Antimon. Das beim Verdampfen des überschüssigen Antimonwasserstoffes zurückbleibende dunkle Product liess an der Luft keine Oxydation erkennen, sodass also die dem AsH_3, BBr_3 entsprechende Antimonverbindung, wenn sie sich überhaupt bildet, wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht darstellbar erscheint.

Von den Reactionen fester Körper mit Antimonwasserstoff beansprucht zunächst aus praktischen Gründen das Verhalten der gebräuchlichen Trockenmittel Interesse. Kalkfreies Chlorcalcium und Phosphor-

[1]) Diese Berichte **22**, 3202 [1889].

pentoxyd eignen sich gut zum Trocknen des Gases. Zersetzend wirken auch hier die alkalisch reagirenden Körper, Alkalihydroxyde, Alkalicarbonate, Baryumhydroxyd und Kalk, deren Wirkung in dieser Folge abnimmt. Besonders schnell reagirt der Antimonwasserstoff mit Natronkalk, von dem schon eine ganz kurze Schicht genügt, um das Gas unter starker Erwärmung zu spalten. Diese Reaction dient mit Vortheil zur Zerstörung unbenutzbarer Gasreste oder auch, um ein Gas auf seinen Gehalt an SbH_3 qualitativ zu prüfen.

Leitet man Antimonwasserstoff über fein vertheilten Schwefel, so wird er vollkommen umgesetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und orangefarbenem Antimonsulfid, das später in Folge Abscheidung von Antimon aus dem Antimonwasserstoff missfarben wird.

Mit Antimonhalogenen treten ähnliche Reactionen ein, wie bei den entsprechenden Phosphor- und Arsen-Verbindungen; so giebt Antimonwasserstoff mit einer Lösung von Antimonjodid in Schwefelkohlenstoff Antimon und Jodwasserstoff:

$$SbH_3 + SbJ_3 = 2\,Sb + 3\,HJ.$$

Recht complicirt verläuft die Umsetzung zwischen Antimonwasserstoff und Phosphorjodiden. Das Jodür P_2J_4 scheint zunächst nach

$$3\,P_2J_4 + 4\,SbH_3 = 4\,PH_3 + 4\,SbJ_3 + 2\,P$$

zu reagiren, wobei dann das gebildete Antimonjodid nach der obigen Gleichung auf weiteren Antimonwasserstoff einwirkt. Noch verwickelter liegen die Verhältnisse beim Phosphortrijodid. Hier entsteht zuerst unter anderem Phosphorjodür.

Die physiologische Wirkung des Antimonwasserstoffes.

Von besonderer Bedeutung erschien uns die Frage nach der Giftigkeit des Antimonwasserstoffes, zumal im Vergleich zum Arsenwasserstoff, der als äusserst starkes und heimtückisches Gift seit langer Zeit bekannt ist.

Die Zahl der früheren Arbeiten, welche sich mit der physiologischen Wirkung des Antimonwasserstoffs befassten, ist nur gering, und ihre Ergebnisse stehen vielfach im Widerspruch zu einander. Das ist darauf zurückzuführen, dass man sich zur Darstellung des Gases immer des Antimonzinks bediente, wobei man nach unseren früheren Versuchen ganz minimale und stark schwankende Ausbeuten erhält. Bellini[1]) und Eulenberg[2]) konnten keinerlei auffallende Wirkung des Gases feststellen und beweisen damit, dass sie ihre Versuche mit fast reinem Wasserstoff vornahmen. Bellini berichtet sogar, dass in

[1]) Vergl. Virchow's und Schmidt's Jahresberichte 1867, 303.

[2]) Die Lehre von den schädlichen und giftigen Gasen, Braunschweig 1865.

reinem Antimonwasserstoff (d. h. Wasserstoff!) erstickte Thiere nur die gewöhnlichen Symptome der Asphyxie zeigten. Hannon[1]) hatte immerhin gewisse Wirkungen des Gases bemerkt und seine Anwendung zur Erleichterung der Expectoration bei Pneumonieen und gewissen Fällen von Asthma empfohlen. Jones[2]) giebt in seiner Abhandlung über den Antimonwasserstoff an, dass kleine Fische in Wasser, durch welches das Gas hindurchgeleitet wurde, nach etwa zwei Stunden starben; andere, welche er vorher in frisches Wasser brachte, erholten sich wieder. Auch Kubeler, der sich unseres Wissens zuletzt mit der Giftwirkung des Gases beschäftigte[3]), kam zu dem Ergebniss, dass Antimonwasserstoff giftig sei. Doch war er nicht in der Lage, über den Antimonwasserstoffgehalt des von ihm benutzten Gases Angaben zu machen; ihm genügte die nach einiger Zeit eintretende Schwärzung eines mit Silbernitratlösung getränkten Papierstreifens als Nachweis für die Anwesenheit des Antimonwasserstoffes. Kaninchen, die er stundenlang das Gas hatte einathmen lassen, starben nach längerer oder kürzerer Zeit (Stunden bis Wochen). Die neueste Angabe über die physiologische Wirkung des Gases (Lewin-Pouchet, Traité de Toxicologie, 1903) lautet: »Les lapins respirent sans inconvénient aucun dans une atmosphère contenant 1 p. 100 d'hydrogène antimonié (SbH_3), c'est cependant un poison.« Die allgemeine Ansicht scheint bis heute gewesen zu sein, dass diese Giftwirkung des Antimonwasserstoffes auf das in ihm enthaltene Antimon zurückzuführen und in Folge dessen mit der aller übrigen Antimonpräparate[4]) vergleichbar sei.

Wir wollen vorausschicken, dass diese Auffassung nach unseren Versuchen verkehrt ist, und dass der Antimonwasserstoff eine ganz specifische Giftwirkung besitzt, die derjenigen des Arsenwasserstoffes sehr ähnelt und ihr an Stärke gleichkommt oder sie noch übertrifft. Man kann der an Asthma leidenden Menschheit wirklich Glück wünschen, dass die von Hannon vorgeschlagene therapeutische Verwendung des Gases sich nicht eingebürgert hat.

Zu unseren Versuchen dienten uns weisse Mäuse; mit der Uebertragung ihrer Ergebnisse auf andere Thiere oder den Menschen muss man immerhin vorsichtig sein; trotzdem halten wir die Ausdehnung unserer Beobachtungen auf andere lebende Wesen für unbedenklich,

[1]) Vergl. Schmidt's Jahrbücher 106, 29 [1860].

[2]) Journ. chem. Soc. 29, 642 [1876].

[3]) Archiv für experiment. Patholog. und Pharmakol. 27, 481 [1890].

[4]) Vergl. hierzu Jaksch, Die Vergiftungen (Band I der »Speciellen Pathologie und Therapie«), 1897.

weil wir, wie erwähnt, die fast völlig gleiche Wirkung des Arsenwasserstoffes auf Mäuse experimentell prüften und dessen Gefährlichkeit auch für den Menschen durch zahlreiche Unfälle leider häufig festgestellt worden ist.

Im Folgenden geben wir eine kurze Uebersicht über unsere Versuche, bei denen wir von Hrn. Dr. P. Bergell unterstützt wurden, dem wir auch hier dafür unseren Dank aussprechen.

Lässt man eine Maus reinen Antimonwasserstoff einathmen, so tritt der Tod fast augenblicklich ein. Das Thier fällt um und verendet nach einigen krampfhaften Bewegungen.

Ein 1-procentiges Gas wirkt kaum minder schnell. Das Thier wird unruhig, fällt nieder und stirbt nach wenigen Secunden.

Bevor wir unsere weiteren Versuche mit $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-procentigem Gase besprechen, wollen wir einige Worte über die Apparatur sagen, welche wir anwandten, um ihnen die möglichste Genauigkeit zu geben. Das 18.5 L fassende Glasgefäss *A* (s. die nebenstehende Abbildung) war oben durch den doppelt durchbohrten Stopfen *B* verschlossen. Dessen eine Bohrung gewährte der Axe des mit leichten Flügeln versehenen Rührers *C* Durchgang, die andere trug das Glasgefäss *D*. Dieses Gefäss diente zum Abmessen des reinen Antimonwasserstoffes die Zuleitungscapillare *E* und das Ableitungsrohr *F* waren durch Quetschhähne verschliessbar. An seinem unteren Ende war *D* durch ein mit Siegellack befestigtes Deckgläschen *G* verschlossen. Die Abmessungen von *D* waren so gewählt, dass der freie Raum zwischen den beiden Quetschhähnen gerade 18.5 bezw. 1.8 ccm betrug, je nachdem wir ein $^1/_{10}$- oder $^1/_{100}$-procentiges Gas darstellen wollten. Sobald *D* mit reinem Antimonwasserstoff gefüllt war, wurde die Capillare *E* etwas gesenkt und dadurch das Deckgläschen *G* zerstossen, sodass der schwere Antimonwasserstoff in *A* hinabsinken musste. Nachdem durch minutenlanges Rühren mit *C* für gleichmässige Durchmischung gesorgt war, wurde die Maus unter kurzer Lüftung des Stopfens *H* durch den seitlichen Ansatz des grossen Glasgefässes eingebracht.

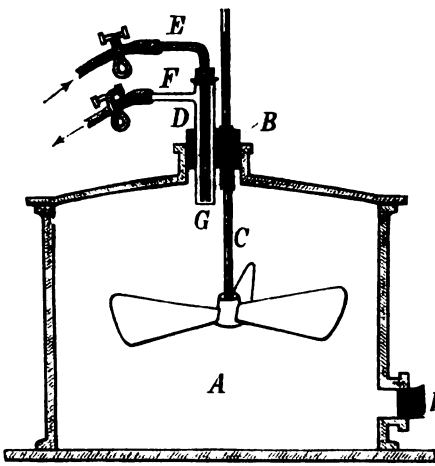


Fig. 2.

Der Wirkung eines Gemisches von Luft mit 1/10 Procent Antimonwasserstoff erlagen die Mäuse gleichfalls in kurzer Zeit. Nach einer halben Minute traten krampfartige Erscheinungen ein, die hinteren Gliedmaassen waren gelähmt; nach durchschnittlich zwei Minuten waren die Thiere todt. Sofortige Oeffnung zeigte Stillstand des Herzens in Diastole.

Den grössten Theil unserer Versuche führten wir mit 1/100-procentigem Gase aus; da sie immer sehr ähnlich verliefen, begnügen wir uns, hier das Protocoll eines einzigen wiederzugeben:

2 h 48′ Lebhafte Maus, 19 g, wird in 1/100-procentigen SbH_3 gebracht:
3 » 5′ Dyspnoë, beschleunigte Athmung;
3 » 55′ liegt auf der Seite, Reflexerregbarkeit erhalten;
4 » 20′ verlangsamte, unregelmässige Athmung, Reflexe herabgesetzt, hintere Extremitäten starr ausgestreckt;
4 » 25′ Athmung zeigt Pausen;
4 » 26′ klonische Zuckungen;
4 » 30′ tot.

Zum Vergleiche folge das Protocoll eines ganz entsprechend ausgeführten Versuches mit Arsenwasserstoff:

12 h 15′ Lebhafte Maus, 21 g, in 1/100-procentigen AsH_3 gebracht;
12 » 35′ leicht dyspnoisch;
1 » 17′ sitzt ruhig wie schlafend:
2 » 20′ unregelmässige Athmung, hintere Extremitäten ausgestreckt;
2 » 50′ Athmung verlangsamt;
3 » 50′ aussetzende Athmung mit langen Pausen, leichte klonische Krämpfe der hinteren Extremitäten;
4 » 0′ ganz flache Athmung;
4 » 3′ klonische Zuckungen;
4 » 7′ tot.

Die Wirkung eines 1/100-procentigen Antimonwasserstoffes ist auch bei kürzerem Verweilen der Versuchsthiere in dem Gase noch tötlich. Eine grosse Anzahl Mäuse, die wir eine Stunde lang in dem Gase beliessen und dann in reine Luft brachten, gingen nach einer oder mehreren Stunden, einige auch erst nach 24 Stunden ein. Den gleichen Erfolg hatte ein nur 1/2-stündiger Aufenthalt in der Antimonwasserstoff enthaltenden Luft; von zwei Mäusen, welche nur 20 Minuten lang in dem 1/100-procentigen Gase belassen waren, starb die Eine nach 6 1/2, die Andere nach 12 Stunden. Auch darin ist ein Unterschied vom Arsenwasserstoff nicht zu bemerken; halbstündiges Verweilen in Luft, der 1/100-pCt. dieses Gases beigemengt war, führte gleichfalls nach mehreren Stunden zum Tode der Versuchsthiere.

Die Erscheinungen, welche an den kurzer Einwirkung des Antimonwasserstoffs ausgesetzten Mäusen eintraten, waren immer dieselben, stark verlangsamte Athmung, Herabsetzung der Körpertemperatur und

schliesslich Krämpfe, die in einigen Minuten mit dem Tode endigten. Wir machten eine Reihe von Versuchen, derart vergiftete Thiere zu retten, indem wir künstliche Athmung anwendeten und sie in Gefässe brachten, welche mit reinem Sauerstoff gefüllt und auf 35—40° erwärmt wurden. Bei einer Maus (21 g), welche eine Stunde im $^1/_{100}$-procentigen Gase zugebracht hatte und fast völlige Bewegungsunfähigkeit, schwere Dyspnoë, unregelmässige Herzaction, herabgesetzte Reflexerregbarkeit und Körpertemperatur zeigte, als wir die Behandlung mit warmem Sauerstoff begannen, trat der gewünschte Erfolg ein. Sie erholte sich sehr schnell und blieb auch gesund. In anderen acht Fällen, in denen wir Sauerstoff und Erwärmung anwandten, erlagen die Thiere genau wie ohne diese Behandlung[1]). In einem von diesen Fällen zeigte das Thier noch nach 12 Stunden aussetzende Athmung; die Oeffnung ergab folgenden Befund: Das Herz schlug noch, das Blut lieferte das Spectrum des reducirten Hämoglobins.

Nach Jaksch (loc. cit., S. 162) sind Chlordämpfe ein empfehlenswerthes Gegenmittel bei Phosphorwasserstoffvergiftungen. Eine Versuchsreihe, in welcher wir die mit $^1/_{100}$-procentigem Antimonwasserstoff behandelten Mäuse theils kurze Zeit $^1/_5$-procentigem, theils längere Zeit $^1/_{20}$-procentigem Chlor aussetzten, liess in unserem Falle keine günstige Wirkung des Chlors erkennen.

Weil uns Jones' Angabe auffällig erschien, dass die Lösung des Gases in Wasser, welches doch $^1/_5$ Volumen Antimonwasserstoff aufnimmt, weniger giftig sein sollte, wiederholten wir auch seinen Versuch und brachten Goldfische in Wasser, welches zuvor mit Antimonwasserstoff gesättigt war. Sie starben nach einigen Stunden, wobei es keinen Unterschied machte, ob wir sie, nachdem sie nur eine Minute im Antimonwasserstoffwasser gewesen waren, in frisches Wasser setzten oder nicht. Die entgegengesetzte Beobachtung Jones' wird dadurch erklärt, dass er nur mit wenig Antimonwasserstoff enthaltendem Wasserstoff arbeiten konnte.

Aus eigener Erfahrung können wir hinzufügen, dass unvorsichtiges Einathmen des Gases Schwindel, Uebelkeit und Kopfschmerz erzeugt.

Worauf eigentlich die heftige Giftwirkung des Antimonwasserstoffes beruht, ist nicht zu entscheiden. Dass sie nicht in der Veränderung des Blutes zu suchen ist, zeigt die fast augenblickliche Tötung durch das 1-procentige Gas unzweifelhaft. Wir konnten auch mit Ausnahme des einen oben hervorgehobenen Falles niemals eine Veränderung im Blute der vergifteten Thiere feststellen.

[1]) Vielleicht geben Versuche mit grösseren Thieren als Mäusen dabei bessere Erfolge.

Leitet man Antimonwasserstoff in frisches Blut ein, so reagirt er sofort ganz ähnlich dem Arsenwasserstoff[1]): Das Oxyhämoglobinspectrum verschwindet, es findet Bildung von Hämoglobin und Methämoglobin statt; schliesslich erfolgt Schwarzfärbung. Als wir mit Antimonwasserstoff behandeltes Ochsenblut centrifugirten, zeigte es sich, dass fast vollständige Hämolyse eingetreten war, wie es auch das mikroskopische Bild erkennen liess.

Ueber das gelbe Antimon.

Beim Phosphor ist die gelbe oder farblose Modification bei gewöhnlicher Temperatur so beständig, dass sie es war, in welcher der Phosphor 1674 durch Brand entdeckt wurde, und dass es lange dauerte, bis man die allotropen Phosphorarten überhaupt kennen lernte.

Beim Arsen war es anders. Hier wusste man schon seit dem 13. Jahrhundert oder noch früher die metallische Modification darzustellen; erst dem vergangenen Jahrhundert aber blieb die Auffindung des gelben Arsens vorbehalten. Als sein eigentlicher Entdecker ist wohl Bettendorf[2]) zu bezeichnen, obgleich bereits frühere Beobachtungen vorlagen, welche auf seine Existenz hindeuteten. Es wurde dann von Schuller, Geuther, Petersen, Mc Leod, Linck, sowie Erdmann und v. Unruh ausführlicher untersucht. Letztere[3]) gaben eine bequeme Methode zur Gewinnung grösserer Mengen des interessanten Körpers, indem sie Arsendämpfe in kalt gehaltenem Schwefelkohlenstoff schnell abkühlten. Unter diesen Umständen erhielten sie eine auch am Licht unbegrenzt haltbare Lösung in Schwefelkohlenstoff, welcher bei Zimmertemperatur etwa 10 pCt. gelbes Arsen aufnimmt. Durch Abkühlen dieser Lösung bekommt man das gelbe Arsen in Form feiner Krystalle, die aber nun sehr dazu neigen, in die schwarze Modification überzugehen, bei gewöhnlicher Temperatur z. B. kaum eine Minute gelb bleiben. Die Umwandelung erfolgt nicht mehr unterhalb —70° und bei Lichtabschluss; im Lichte dagegen noch bei der Temperatur der flüssigen Luft. Das gelbe Arsen krystallisirt wie der gelbe Phosphor regulär in Dodekaëdern; seine Molekulargrösse in Schwefelkohlenstofflösung wurde von Erdmann und v. Unruh nach der Siedemethode zu As_4 bestimmt.

Das Antimon kannte man bis heute nur in der einen, der metallischen Form, wie es schon 1460 im »Triumphwagen des Antimonii«

[1]) Vergl. Joly et de Nabias, Compt. rend. 100, 667 [1890].
[2]) Ann. d. Chem. 114, 110 [1867].
[3]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 437 [1902].

von **Basilius Valentinus** beschrieben wurde[1]). Nur **Linck**[2]) bemerkte, als er die gelbe Farbe des Arsendampfes mit der Abscheidung feinvertheilten gelben Arsens erklärte, in einer Anmerkung: »Wie der grüne Dampf des Antimons wahrscheinlich nichts weiter ist als die reguläre Modification in feiner Vertheilung.«

Wir konnten nun feststellen, dass thatsächlich auch vom Antimon eine zweite Modification existirt. Sie ist nicht grün, wie **Linck** vermuthete, sondern gelb, wie die des Arsens.

Man erhält sie, wie oben bereits kurz erwähnt wurde, wenn man in flüssigen Antimonwasserstoff bei —90° Luft oder Sauerstoff einleitet. Es bilden sich dann Wasser und Antimon, genau wie wenn man gasförmigen Antimonwasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur zusammenbringt. Das ausfallende Antimon aber stellt bei der niederen Temperatur einen gelben Körper dar, welcher noch viel leichter in die schwarze Form übergeht als das gelbe Arsen. Denn während dieses noch bei Zimmertemperatur kurze Zeit gelb bleibt, schwärzt sich das Antimon schon bei —50° in wenigen Secunden. Auch bei der Darstellungstemperatur ist die gelbe Form nur labil, nach einigen Stunden erfolgt stets Bräunung und Schwärzung.

Die Ausbeuten an gelbem Antimon nach der mitgetheilten Methode sind ausserordentlich gering, denn die Geschwindigkeit der Oxydation des Antimonwasserstoffes, die bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beträchtlich ist, ist natürlich bei —90° recht klein. Mehrstündiges Durchleiten von Luft durch $^1/_2$—1 ccm flüssigen Antimonwasserstoff liefert nur wenige Milligramm gelbes Antimon. Um es vom überschüssigen Antimonwasserstoff zu trennen, verdampften wir Letzteren im Vacuum einer Quecksilberluftpumpe in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage hinein, wobei Sorge getragen wurde, dass die Temperatur des Destillationsröhrchens nicht über —90° stieg. Das gelbe Antimon bildet nach dem Verdampfen des Antimonwasserstoffes einen lichtgelben Ueberzug auf der Wand des Röhrchens, der bald anfängt dunkler zu werden.

Dass es sich hier nicht etwa um einen unbeständigen, wasserstoffärmeren Antimonwasserstoff handelt, wiesen wir nach, indem wir ein evacuirtes Röhrchen, in welches bei niederer Temperatur gelbes Antimon eingeschmolzen war, unter ausgekochtem Wasser öffneten, nachdem sich die Umwandelung in das schwarze Antimon vollzogen hatte. Das Wasser füllte das Röhrchen bis auf ein winziges Bläschen

---

[1]) Das durch Elektrolyse erhältliche sogen. »explosive Antimon« enthält stets einen bedeutenden Antheil fremder Beimengungen und wird wohl von niemandem als Antimonmodification angesehen.

[2]) Diese Berichte 32, 894 [1899].

völlig an; es war also kein Wasserstoff frei geworden. Bei anderen Versuchen erhitzten wir vor dem Oeffnen des Röhrchens das umgewandelte schwarze Antimon bis fast zur Rothgluth; auch dadurch wurde keine Gasentwickelung veranlasst. Dagegen entwich dann das Wasser, welches bei der Oxydation des Antimonwasserstoffes gebildet und beim Verdampfen des Antimonwasserstoff-Ueberschusses natürlich mit dem gelben Antimon zurückgeblieben war, und condensirte sich im kälteren Theile des Rohres. Dass der gelbe Körper nicht etwa die Elemente des Wassers enthält, dafür fehlt zwar heute noch der strenge Beweis; nach der ganzen Erscheinung und der Art der Umwandelung ist es uns aber auch schon ohne diesen Nachweis keinen Augenblick zweifelhaft, dass hier wirklich das Analogon des gelben Phosphors und Arsens vorliegt.

Besonders wichtig erschien uns die Frage, ob das gelbe Antimon auch in Schwefelkohlenstoff löslich sei. Der Versuch bejahte sie. Als wir in eine Lösung von Antimonwasserstoff in Schwefelkohlenstoff bei -90^0 Sauerstoff einleiteten, fielen zwar bald die gelben Flocken des Antimons aus, d. h. die Löslichkeit bei dieser Temperatur ist Null oder ganz gering (bei -80^0 löst Schwefelkohlenstoff nach Erdmann und v. Unruh auch kein gelbes Arsen mehr), sobald wir aber dann die Temperatur ein wenig steigen liessen, löste sich das gelbe Antimon mit intensiv gelber Farbe auf. Unmittelbar darauf begann aus der Lösung die Abscheidung schwarzen Antimons.

Wir möchten darauf hinweisen, dass man wahrscheinlich beim Antimon genau, wie es z. B. Linck für das Arsen thut, gleichfalls drei Modificationen zu unterscheiden hat. Neben der gelben und metallischen noch eine schwarze, dem schwarzen Asıı entropische. Sie entsteht zunächst aus dem gelben Antimon und bildet sich auch immer dann, wenn bei gewöhnlicher Temperatur wenig Antimonwasserstoff durch viel Luft oder Sauerstoff zersetzt wird. Sie hat ein ganz anderes Aussehen als das metallische Antimon, in welches sie beim Erhitzen übergeht.

Nähere Angaben über diese beiden Antimon-Modificationen werden wir später machen; die Existenz der gelben, schwefelkohlenstofflöslichen Form beim Antimon, welches doch in mancher Beziehung ausgesprochen metallischen Charakter zeigt, schien uns interessant genug, unsere bisherigen Versuche bereits heute zu veröffentlichen.

140. Alfred Stock und Oskar Guttmann: Die Zersetzung des Antimonwasserstoffes als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaction.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Stock.)

Der Zerfall des Antimonwasserstoffes in Antimon und Wasserstoff erfolgt, wie in der vorhergehenden Mittheilung erwähnt wurde, bereits bei Zimmertemperatur und zwar mit einer für die Beobachtung sehr günstigen Geschwindigkeit. Wir nahmen infolgedessen Gelegenheit, den Gang der Reaction genauer zu studiren.

In der nachstehenden Zeichnung sind die Resultate unserer ersten orientirenden Versuche graphisch dargestellt. Wir erhielten sie, indem wir ein birnenförmiges Glasgefäss mit Antimonwasserstoff füllten und bei constantem Volumen und constanter Temperatur die Druckzunahme maassen. Sobald aller Antimonwasserstoff zersetzt war, betrug der Druck ungefähr das Anderthalbfache des Anfangsdruckes. Wegen der Einzelheiten verweisen wir auf die weiter unten gegebene, ausführliche Beschreibung unserer genaueren Versuche.

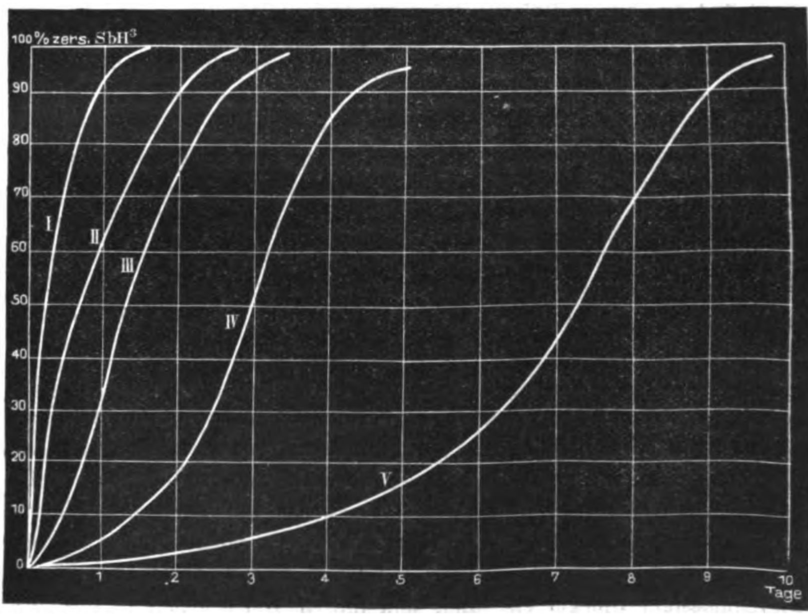


Fig. 1.

Befindet sich der Antimonwasserstoff in einem recht sorgfältig gereinigten Glasgefäss (Curve V), so ist die Zersetzung im Anfange eine äusserst langsame, steigt aber in dem Maasse, wie die Menge des abgeschiedenen Antimons grösser wird. Sie beginnt immer an einer kleinen Unebenheit der Glasoberfläche, z. B. an der Stelle, wo der letzte Tropfen des Wassers verdunstet war, mit welchem man das Gefäss ausgespült hatte. Auch wenn man mit blossem Auge nicht die geringste Spur einer Verunreinigung wahrnehmen kann, giebt sich deren Anwesenheit durch Bildung des Antimonansatzes kund. Mit steigender Antimonmenge werden derartige Unregelmässigkeiten der Gefässoberfläche gewissermaassen »entwickelt«. Gleichzeitig erfolgt der Zerfall des Antimonwasserstoffes schneller, und die Curve geht aus der S-Form in eine hyperbolische Form über. Zum Schluss bekleidet der Antimonspiegel fast die ganze innere Oberfläche des Zersetzungsgefässes.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaction wird erheblich beschleunigt, sobald man das Glas künstlich rauh macht. Curve III zeigt den Verlauf in einem Gefässe, dessen Wandungen mit Flusssäuredämpfen angeätzt und dann durch tagelanges Auskochen mit Königswasser, Waschen mit Wasser und Trocknen gereinigt waren. Hier überzieht der Antimonspiegel die ganze Birne schon nach kurzer Zeit, und die Curve nimmt bald die regelmässige Gestalt an.

Curve IV, die zwischen III und V verläuft, wurde mit einem Gefäss erhalten, welches inwendig ganz und gar mit Arsen überzogen war. Es wurde zu dem Zweck mit Arsenwasserstoff gefüllt und dieser durch Erhitzen der Gefässwandungen unter Bildung eines gleichmässigen Arsenspiegels zersetzt. Man ersieht aus der Curve, dass die katalytische Wirkung des Arsens ganz verschieden ist von derjenigen des Antimons. Es scheint kaum anders zu wirken, wie die durch Anätzen rauh gemachte Glasfläche, d. h. es bewirkt nur langsam eine Antimonabscheidung, welche ihrerseits dann erst den stärkeren Zerfall des Gases veranlasst, wobei die Curve ihre regelmässige Gestalt bekommt.

Da aus den bisherigen Versuchen klar hervorging, dass die Zersetzung immer erst regelmässig zu verlaufen begann, sobald das Zersetzungsgefäss vollständig mit Antimon überzogen war, liess sich annehmen, dass man von Anfang an normale Curven erhalten würde, sobald man schon bei Beginn des Versuches für Anwesenheit eines Antimonspiegels sorgte. Wir füllten also ein Gefäss mit Antimonwasserstoff, zersetzten denselben durch Erwärmen, wodurch ein schöner, gleichmässiger Spiegel entstand, und füllten von neuem mit Antimonwasserstoff. Der Gang der Zersetzung wird durch Curve II veran-

schaulicht. Man sieht, die Curve nähert sich sehr der regelmässigen, trotzdem lässt sie aber anfangs die S-Form noch deutlich erkennen. Zunächst erschien uns diese Thatsache überraschend, dann aber kamen wir auf die Vermuthung, dass der in der Wärme gewissermaassen gewaltsam abgeschiedene Antimonspiegel verschieden sein könne von dem in der Kälte langsam entstehenden, und setzten den folgenden Versuch an. Es wurde wieder in einem Gefäss ein Antimonspiegel in der Wärme erzeugt, Antimonwasserstoff eingefüllt und in der Kälte etwa 8 Stunden stehen gelassen. Dann, da man annehmen konnte, dass die Zersetzung in vollem Gange war, wurde frischer Antimonwasserstoff eingefüllt und dessen Zerfall beobachtet (Curve I). Nun zeigt es sich in der That, dass die Curve vom ersten Augenblick an normal ist und die S-Form vollständig verloren hat.

Wir möchten betonen, dass die oben besprochenen Versuche herausgegriffen sind aus einer grösseren Anzahl, welche immer dieselben Resultate gaben. Es sei weiter erwähnt, dass wir auch dann eine allerdings ganz leichte S-förmige Krümmung des ersten Theiles der Zersetzungscurve fanden, wenn wir bei dem zuletzt beschriebenen Versuche die dritte Füllung mit Antimonwasserstoff statt nach 8 Stunden erst nach einigen Tagen vornahmen. Es scheint also, dass auch der in der Kälte dargestellte Antimonspiegel beim längeren Stehen einen Theil seiner Wirksamkeit einbüsst.

Die mitgetheilten Beobachtungen sind besonders bemerkenswerth, sobald man durch quantitative Verfolgung des Zersetzungsganges Einblick in den Charakter einer derartigen Zersetzung sucht. Bekanntlich hat der — aller Wahrscheinlichkeit nach ganz ähnliche Erscheinungen bietende — Zerfall des Phosphor- und Arsen-Wasserstoffes eine bedeutende Rolle in der Geschichte des Studiums der Reactionsgeschwindigkeiten gespielt. Bevor wir darauf eingehen, möchten wir einige Worte über die Wandelung sagen, welche sich in letzter Zeit in der theoretischen Betrachtung solcher Gasreactionen vollzogen hat.

Früher nahm man mit van't Hoff[1]) an, dass eine derartige Gasreaction, sofern sie monomolekular ist, d. h. sich nicht zwischen mehreren Molekülen vollzieht, vollkommen verlaufe wie die schon 1850 von Wilhelmy studirte Inversion des Rohrzuckers. Von Wilhelmy war theoretisch vorausgesehen und experimentell bestätigt worden, dass die Inversionsgeschwindigkeit proportional ist der Concentration der in dem betreffenden Augenblicke vorhandenen Zuckermenge. Ganz ähnlich glaubte van't Hoff, dass die Geschwindigkeit des Zerfalles, z. B. beim Phosphorwasserstoff, proportional sei der

[1]) Études de dynamique chimique, 1884, 55, 84 ff.

jeweils vorhandenen Concentration des unzersetzten Phosphorwasserstoffes. Es musste also

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

sein, wo a die anfängliche, x die nach der Zeit t zersetzte Menge des Phosphorwasserstoffes und k den Coëfficienten der Reactionsgeschwindigkeit bedeutet. Die Integration ergiebt

$$-l(a-x) = kt + \text{Const.};$$

folglich ist, weil für $t = 0$ auch $x = 0$ wird und man daher $-la =$ Const. setzen kann,

$$k = \frac{1}{t} l \frac{a}{a - x}.$$

k muss, monomolekularen Reactionsverlauf vorausgesetzt, constant sein für alle Werthe von x und t. Die Messungen, welche von van't Hoff am Arsenwasserstoff, von Kooy am Phosphorwasserstoff[1]) ausgeführt wurden, schienen die Theorie zu bestätigen[2]). In diesen Fällen wurde, da bei der Zersetzung 2 Volumina der Gase 3 Volumina Wasserstoff geben, die obige Gleichung in der Form

$$k = \frac{1}{t} l \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t}$$

angewandt, wo P_0 den Anfangsdruck, P_t den Druck des Gases nach der Zeit t bei constant gehaltenem Volumen bedeutet.

Man hatte früher schon, speciell beim Arsenwasserstoff, beobachtet, welchen grossen Einfluss Gegenwart eines Arsenspiegels auf die Reaction ausübt, und angenommen, dass derselbe, katalytisch wirkend, die Geschwindigkeit der Reaction erhöhe, ohne jedoch den relativen Gang der Reaction zu verändern.

---

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 155 [1893].

[2]) Das kam hauptsächlich daher, dass die Beobachtungen nicht lange genug ausgedehnt wurden, worauf Hr. Cohen, der selbst eine grosse Zahl derartiger Versuche mit Arsenwasserstoff veröffentlicht hatte (Zeitschr. für physikal. Chem. 20, 303 [1896] und 25, 483 [1898]), auf dem Internationalen Congress für angewandte Chemie zu Berlin 1903 hinwies (vergl. das Referat in Zeitschr. für Elektrochemie 9, 742 [1903]). Zudem ist, wie in der vorliegenden Arbeit weiter unten auseinandergesetzt wird, die Formel $k = \frac{1}{t} l \frac{P_0}{3P_0 - 2P_t}$ wenig geeignet, Aenderungen in der Reactionsgeschwindigkeit hervortreten zu lassen. Auch unsere unten veröffentlichten Zahlen geben für die nach dieser Formel berechneten k-Werthe ziemlich gute Constanz, wenn man nur die ersten Ablesungen (bis etwa 50 pCt. des Antimonwasserstoffes zersetzt sind) berücksichtigt.

Neuere Versuche haben nun zu ganz anderen Anschauungen über derartige Gasreactionen geführt. Es wurden wiederholt Erscheinungen beobachtet, die auf einen viel grösseren Einfluss der Gefässwandungen hindeuteten, als man früher vermuthet hatte. Und unsere oben wiedergegebenen Versuche führen zu demselben Schlusse. In einem sorgfältig gereinigten Glasgefäss ist Antimonwasserstoff nach 24 Stdn. erst zu Bruchtheilen eines Procentes, bei Gegenwart eines Antimonspiegels bereits zu 90 pCt. zersetzt; in einem Gefäss, an welchem nur eine kleine Stelle mit Antimon überzogen ist, vollzieht sich die Reaction nur hier, indem der Antimonspiegel sich allmählich vergrössert; im ganzen übrigen Gefässe aber bleibt der Antimonwasserstoff augenscheinlich ganz unverändert, und es ist dort keine Antimonabscheidung zu beobachten. Es unterliegt also nicht dem geringsten Zweifel, dass sich die Reaction in messbarer Weise nur am Antimon abspielt. Aehnliche Erfahrungen hat man in neuester Zeit wiederholt gemacht; hier wollen wir, da wir später darauf zurückkommen müssen, nur auf die letzte Bodenstein'sche Arbeit[1]) hinweisen, in welcher die Knallgaskatalyse durch Platin eingehend studirt ist.

Mit dieser neuen Auffassung fällt natürlich die ältere, oben dargestellte Theorie und die Anwendung der monomolekularen Reactionsgleichung fort. Die Reactionsgeschwindigkeit wird vielmehr abhängig von der Gelegenheit, welche den einzelnen Theilchen des reagirenden Körpers, des Antimonwasserstoffes in unserem Falle, gegeben ist, mit dem Katalysator[2]), dem Antimon, in Berührung zu kommen, d. h. von Diffusionsvorgängen. Da es wahrscheinlich ist, dass sich die eigentliche Reaction, welche sich an der Grenzfläche des Antimons abspielt, mit sehr grosser, vielleicht unmessbarer Geschwindigkeit vollzieht[3]), ist das Problem wesentlich allein auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt. Dazu kommen etwaige während der Reaction mit dem Katalysator vor sich gehende Aenderungen. Ehe wir die theoretische Betrachtung fortsetzen, wollen wir zunächst die genaueren Versuche beschreiben, in denen wir die Reactionsgeschwindigkeiten gemessen haben.

Wir bedienten uns des auf S. 906 abgebildeten Apparates. *A* ist eine Birne aus schwerschmelzbarem Jenenser Glase von 30 bis 40 ccm Inhalt. Sie trägt oben das enge, zu einer Capillare verjüngte Glasrohr *B*, unten die gebogene Capillare *C*. Diese geht bei *D* in ein weiteres Rohr über, welches sich unten in die beiden Theile *E* und *F* gabelt. *E* steht durch den 50 cm langen Capillarschlauch *G* mit dem Quecksilberniveaugefäss *H* in Verbindung. *F* trägt den Capillar-

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 46, 725 [1903].

[2]) Der Kürze wegen wollen wir den Ausdruck beibehalten.

[3]) Siehe Nernst, Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 52 [1904].

schlauch J. G und J können durch die Klemmschrauben K^1 und K^2 geschlossen werden. L^1 und L^2 sind auf den Gummischläuchen G und J befestigte Glasröhrchen, welche, mit Quecksilber (in der Zeichnung fortgelassen) gefüllt, einen luftdichten Abschluss zwischen den Schläuchen und E, bezw. F gewährleisteten.

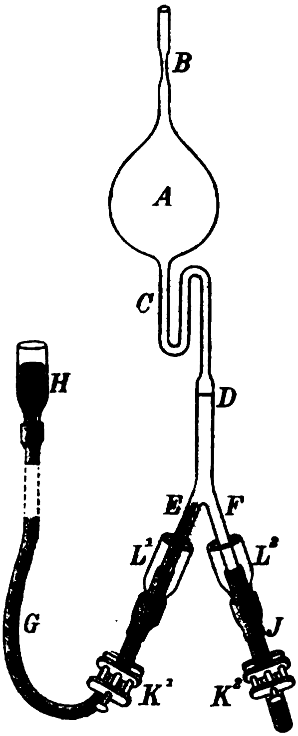


Fig. 2.

Sollte die Birne A mit Antimonwasserstoffgas gefüllt werden, so wurde die Klemmschraube K^1 geschlossen, nachdem G und H mit Quecksilber gefüllt waren, und dem Quecksilbermeniskus in E die in der Figur gezeichnete Stellung dicht unterhalb der Verzweigung gegeben war. Am freien Ende des Capillarschlauches J wurde das Röhrchen mit festem Antimonwasserstoff befestigt und die Verbindungsstelle mit einer Quecksilberdichtung ähnlich L^1 und L^2 versehen. Der Antimonwasserstoff blieb zunächst mit flüssiger Luft gekühlt. Nun wurde B mittelst Siegellack mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden und der ganze Apparat unter zeitweiligem Erwärmen der Glastheile vollkommen evacuirt. Alsdann liessen wir den Antimonwasserstoff verdampfen; der Ueberschuss an Gas entwich durch ein mit B in Verbindung stehendes, in Quecksilber tauchendes Rohr von 80 cm Länge und wurde wieder condensirt. Sobald alles Gas verdampft war, wurde die Klemmschraube K^2 geschlossen, K^1 geöffnet und durch Heben von H das Rohr F und D bis zur Marke bei D mit Quecksilber gefüllt. Darauf wurde für Herstellung von Atmosphärendruck in A gesorgt und die Capillare B zugeschmolzen[1]). Diesen Augenblick notirten wir als Anfangszeit. Nun wurde der ganze Apparat in den im Keller unseres Institutes gelegenen »Raum für constante Temperatur«[2]) gebracht und nach einer halben Stunde die erste Druck-

[1]) Von Anwendung von Hähnen glaubten wir absehen zu müssen (vergl. die vorhergehende Mittheilung).

[2]) Die Temperatur schwankte in diesem Raume während der Beobachtungszeit nur um einige Zehntel Grade; dass dadurch merkliche Fehler in den Beobachtungsreihen nicht entstanden, zeigte die Regelmässigkeit der erhaltenen Zersetzungscurven und insbesondere die Constanz der Ablesungen, sobald der Zerfall des Antimonwasserstoffes vollständig geworden war.

ablesung vorgenommen. Zu dem Zwecke wurde das Quecksilber in D durch Heben von H genau auf die Marke eingestellt und der Höhenunterschied der Menisken in D und H kathetometrisch gemessen. Gleich danach lasen wir an einem in demselben Raume befindlichen Barometer den Barometerstand mit dem Kathetometer ab und notirten die Temperatur. Die weiteren Beobachtungen folgten sich in Abständen von meist zwei Stunden. In der Zwischenzeit blieb die Klemmschraube K^1 geschlossen und wurde erst unmittelbar vor der Ablesung geöffnet. Weil Quecksilber Antimonabscheidung aus dem Antimonwasserstoff veranlasst, neigte der Meniskus bei D dazu, ein wenig an der Glaswand zu »kleben«. Darum gaben wir der Capillare C die gebogene Form, welche verhinderte, dass der durch die Einwirkung des Quecksilbers bei D freigemachte Wasserstoff in Folge seiner Leichtigkeit in A aufstieg und dadurch immer neue Mengen Antimonwasserstoff mit dem Quecksilbermeniskus in Berührung kamen.

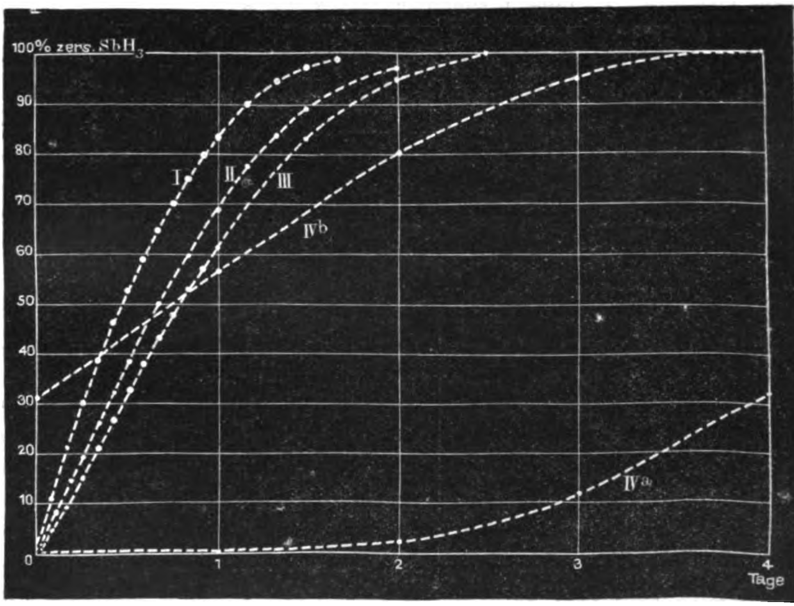


Fig. 3.

Die vorstehende Tafel giebt die Resultate von vier unserer Beobachtungsreihen in Curvenform wieder. IV ist die Zersetzungscurve in einem reinen Glasgefäss. III ist in einem Glasgefäss erhalten worden, welches zuvor mit einem Antimonspiegel überzogen war. Der Antimonspiegel wurde in folgender Weise dargestellt.

Nachdem, wie oben geschildert, das Röhrchen mit Antimonwasserstoff an J (s. Fig. 2) befestigt war, wurde der Apparat evacuirt, getrocknet und ein Theil des Antimonwasserstoffes verdampft. Der Rest wurde nach Schliessen der Klemmschraube K^2 wieder zum Erstarren gebracht. Beim vorsichtigen Erhitzen mit einem Bunsen-Brenner bekleidete sich die Innenwand von A mit einem gleichmässigen Antimonspiegel. Nun wurde von neuem evacuirt und die Füllung mit Antimonwasserstoff in der gewöhnlichen Weise vorgenommen. Bei Curve I wurde erst ein Antimonspiegel in der Wärme erzeugt, dann Antimonwasserstoff eingelassen und wieder evacuirt, nachdem die Zersetzung acht Stunden lang vor sich gegangen war. Darauf füllten wir den Antimonwasserstoff ein, dessen Zersetzung beobachtet werden sollte.

Curve II endlich stellt einen Versuch dar, bei welchem im Uebrigen wie bei I verfahren wurde, nur liessen wir den in der Kälte erzeugten Antimonspiegel 60 Stdn. lang im Vacuum stehen, ehe wir die endgültige Füllung vornahmen und den eigentlichen Versuch begannen.

Auf der Abscissenaxe unserer Tafel ist die Zeit in Tagen eingetragen (Curve IV ist in zwei Stücke zerschnitten, von denen man sich IVb an IVa angesetzt denken muss), die Ordinaten geben die zersetzten Mengen Antimonwasserstoff in Procenten wieder. Wir bezeichnen jetzt und im Folgenden die Menge des noch unzersetzt vorhandenen Antimonwasserstoffes mit x, die abgelesenen Drucke mit p, die Zeit mit t. Zur Zeit t gehören die Werthe x_t und p_t; für $t = 0$ ist $x_0 = 1$.

Es ist nun nicht statthaft, Proportionalität zwischen $1 - x_t$, der zersetzten Menge, und $p_t - p_0$, der beobachteten Druckvermehrung, anzunehmen, weil beim Antimonwasserstoff in Folge seiner hohen Dichte die Abweichungen vom Boyle'schen Gesetz durch die Molekularattraction M sehr beträchtlich sind[1]). Die Molekularattraction beträgt bei 760 mm Druck und 15° etwa 16 mm, wenn man die in der voranstehenden Mittheilung gegebene Dichtebestimmung des Gases zu Grunde legt; man muss also bei reinem Antimonwasserstoff dem abgelesenen Drucke 16 mm zuzählen, um den Druck des »normalen« Antimonwasserstoffes zu erhalten. Um diese 16 mm vermehrten wir den abgelesenen Anfangsdruck p_0, um den »corrigirten« Anfangsdruck, p_0 corr., zu berechnen. Für $t = \infty$, d. h. wenn die Zersetzung des Antimonwasserstoffes vollständig geworden ist, wird die Molekularattraction $M_\infty = 0$ und in Folge dessen p_∞ corr. $= p_\infty$. Zur Berech-

[1]) Dieser Umstand ist bei den früheren Versuchen mit Phosphor- und Arsen-Wasserstoff ganz unberücksichtigt geblieben.

nung der dazwischen liegenden p_t corr.-Werthe verfuhren wir folgendermaassen. Aus den abgelesenen p_t-Zahlen wurden zunächst die uncorrigirten x_t berechnet. Da nach van der Waals die Molekularattraction proportional dem Quadrate der Concentration ist, wird der zu p_t gehörige Werth der Molekularattraction, M_t, angenähert durch $x_t^2 . 16$ mm dargestellt. Addirt man M_t zu p_t, so erhält man einen »halbcorrigirten« p_t-Werth, p_t halbcorr., welcher p_t corr. sehr nahe kommt. Er ist nicht p_t corr. selbst, weil wir uns zur Berechnung von M_t des uncorrigirten x_t bedient haben. Aus p_t halbcorr. berechnet sich ein neuer x_t-Werth, x_t halbcorr. Verfahren wir nun noch ein Mal wie vorher, berechnen von x_t halbcorr. ausgehend die corrigirte Molekularattraction M_t corr. = $(x_t \text{ halbcorr.})^2 . 16$ mm und addiren M_t corr. zu p_t, so erhalten wir p_t corr. und damit auch x_t corr. In der nachstehenden Tabelle ist diese Umrechnung durchgeführt:

Tabelle 1.

Temperatur 12.5°. Antimonspiegel in der Wärme und Kälte.

t Std.	p_t mm	x_t	M_t mm	p_t halbcorr. mm	x_t halbcorr.	M_t corr. mm	p_t corr. mm	x_t corr.	V
0	750.9	1	15.7	766.6	1	15.7	766.6	1	
0,5	763.8	0.968	14.7	778.5	0.969	14.7	778.6	0.969	0.063
2	802.4	0.871	11.9	814.3	0.876	12.0	814.4	0.875	0.068
4	851.8	0.747	8.8	860.6	0.755	8.9	860.7	0.755	0.074
6	895.1	0.689	6.4	901.5	0.648	6.6	901.7	0.648	0.076
8	932.9	0.544	4.6	937.5	0.554	4.8	937.7	0.554	0.078
10	968.5	0.455	3.3	971.8	0.465	3.4	971.9	0.464	0.088
12	1001.3	0.372	2.2	1003.5	0.382	2.3	1003.6	0.382	0.097
16	1051.7	0.216	1.0	1052.7	0.254	1.0	1052.7	0.254	0.101
20	1091.6	0.146	0.3	1091.9	0.151	0.4	1092.0	0.151	0.127
24	1117.6	0.081	0.1	1117.7	0.084	0.1	1117.7	0.084	0.143
30.4	1140.6	0.023	0.1	1140.7	0.024	0.1	1140.7	0.024	0.174
35	1146.9	0.008	0.0	1146.9	0.008	0.0	1146.9	0.008	0.179
∞	1149.9	0	0	1149.9	0	0	1149.9	0	

Wie man sieht, beträgt der Unterschied zwischen x_t corr. und x_t halbcorr. nie mehr als $^1/_{10}$ mm; wir haben infolgedessen bei den späteren Tabellen mit den halbcorrigirten Werthen gerechnet.

Der Anfangsdruck, p_0, konnte, da uns ein geeigneter Thermostat nicht zur Verfügung stand, nicht direct gemessen werden, sondern wurde durch Extrapolation gefunden. Die erste Ablesung wurde nach einer halben Stunde gemacht, sobald die Temperatur des Apparates mit der Umgebung ausgeglichen war. Die zweite Ablesung erfolgte $1^1/_2$ Stunden später. Ein Drittel der Differenz beider Ablesungen wurde von dem ersten Werthe abgezogen und die so erhaltene Zahl als p_0 in Rechnung gesetzt.

Anfangs benutzten wir, wie es auch Hr. Bodenstein in seiner oben angeführten Arbeit über die Knallgaskatalyse gethan hat, die Formel $k = \frac{1}{t} \, l \, \frac{p_0}{3p_0 - 2p_t}$, um einen Ueberblick über den Verlauf der Reaction zu gewinnen. Von einer Constanz der k-Werthe war aber keine Rede; dieselben wurden vielmehr mit wachsendem t immer grösser. In Folge dessen bedienten wir uns dann der Formel:

$$V = \frac{x_1 - x_2}{(t_2 - t_1)\frac{x_1 + x_2}{2}} = 2\,\frac{x_1 - x_2}{(x_1 + x_2)(t_2 - t_1)}.$$

V ist die in der Zeiteinheit, also einer Stunde, zersetzte Antimonwasserstoffmenge, bezogen auf das Mittel der zu Beginn und zu Ende der Beobachtungszeit vorhandenen Mengen unzersetzten Antimonwasserstoffes. Es ist dabei die Voraussetzung gemacht, dass die Zersetzung zwischen t_1 und t_2 gleichförmig verlaufe. Diese Voraussetzung ist nicht richtig, und daher entsprechen die V-Werthe der Wahrheit nur annähernd. Die Abweichung der gefundenen von den wirklichen V-Werthen wird gross gegen das Ende der Beobachtungsreihe, während sie zu Anfang sehr gering ist. Trotzdem, meinen wir, ist diese Art der Berechnung der Formel $k = \frac{1}{t} \, l \, \frac{p_0}{3p_0 - 2p_t}$ vorzuziehen, weil die Letztere ein noch schlechteres Bild der Erhöhung der Reactionsgeschwindigkeit bietet. Berechnet man die Reactionsgeschwindigkeiten nach ihr, so findet man besonders zuletzt viel zu kleine Zahlen, weil an allen späteren Werthen auch sämmtliche früheren wie ein Ballast hängen.

Die nach der obigen Formel berechneten Werthe für V befinden sich in der letzten Columne der Tabelle 1.

Nachstehend folgen die Zahlen für die in der Curventafel auf Seite 907, Fig. 3, dargestellten Versuchsreihen.

Tabelle 2.

S. Curve I. 14°. Antimonspiegel in der Wärme und Kälte.

t	p_t	x_t corr.	V
0	743.5	1	
			0.060
2	787.7	0.889	
			0.061
4	828.2	0.787	
			0.061
6	864.3	0.696	
			0.063
8	896.2	0.614	
			0.064
10	924.9	0.540	
			0.065
12	950.3	0.474	
			0.071
14	974.8	0.411	
			0.074
16	996.3	0.354	
			0.079

t	p_t	x_t corr.	V
18	1016.1	0.302	
			0.088
20	1034.7	0.253	
			0.098
22	1051.7	0.208	
			0.101
24	1065.9	0.170	
			0.125
28	1091.4	0.102	
			0.145
32	1108.6	0.056	
			0.151
36	1118.1	0.030	
			0.167
40	1123.9	0.015	
∞	1129.3	0	

Tabelle 3.

S. Curve II. 13⁰. Antimonspiegel in der Wärme und Kälte; Letzterer stand 60 Stunden im Vacuum (s. o.).

t	p_t	x_t corr.	V	t	p_t	x_t corr.	V
0	751.0	1	0.032	16	951.1	0.504	0.056
0.5	757.5	0.984	0.034	20	991.4	0.402	0.068
2.5	784.4	0.919	0.038	24	1026.3	0.312	0.076
4.5	812.2	0.851	0.036	28	1058.1	0.230	0.076
6	830.6	0.806	0.048	32	1081.7	0.169	0.091
8	857.1	0.740	0.045	36	1101.6	0.117	0.092
10	882.6	0.676	0.046	48	1132.9	0.034	
12	906.7	0.616	0.050	∞	1146.1	0	

Tabelle 4.

S. Curve III. 14⁰. Antimonspiegel in der Wärme.

t	p_t	x_t corr.	V	t	p_t	x_t corr.	V
0	795.7	1	0.024	16	975.3	0.570	0.045
0.5	801.0	0.988	0.026	18	995.1	0.521	0.047
2	816.9	0.950	0.026	20	1014.3	0.474	0.046
4	837.2	0.902	0.033	22	1031.2	0.432	0.051
6	861.2	0.845	0.0[illegible]5	24	1048.6	0.390	0.062
8	885.1	0.788	0.036	36	1133.4	0.178	0.087
10	908.1	0.733	0.041	48	1182.6	0.056	0.189
12	932.0	0.675	0.041	60	1201.5	0.005	
14	953.8	0.622	0.014	∞	1203.5	0	

Tabelle 5.

S. Curve IV. 14⁰. Ohne Antimonspiegel.

t	p_t	x_t corr.	V	t	p_t	x_t corr.	V
Tage				Tage			
0	746.8	1	0.0001	6	1011.3	0.339	0.026
1	747.8	0.997	0.003	7	1074.6	0.176	0.038
2	766.0	0.953	0.004	8	1116.6	0.066	0.040
3	804.5	0.859	0.008	9	1132.9	0.023	
4	863.5	0.713	0.015	∞	1141.7	0	

Die Betrachtung der vorstehenden Tabellen und der zugehörigen Kurven auf Seite 907, Fig. 3, bestätigt die schon oben mitgetheilte Erfahrung, dass nur ein frisch in der Kälte hergestellter Antimonspiegel (Curve I) vollständig wirksam ist und sofort auf die regelmässige Curve überleitet. In allen anderen Fällen zeigen die Curven anfangs wieder die S-Form.

Tabelle I und II stimmen hinsichtlich des Ganges von V ziemlich, aber doch nicht vollständig überein. Es ist aber bemerkenswerth, und andere, von uns hier nicht mitgetheilte Versuche ergaben das gleiche

Resultat, dass bei den einzelnen Beobachtungsreihen, in denen die Form der Gefässe und die Oberfläche der Antimonspiegel stets ziemlich gleich waren, auch die Anfangswerthe von V nicht viel von einander abwichen.

Umsomehr muss es überraschen, wie V zu Beginn der Tabelle 3 kleiner geworden ist. Es hat also der Antimonspiegel dadurch, dass er 60 Stunden im Vacuum gestanden hat, fast die Hälfte seiner Wirksamkeit verloren[1]). Noch grösser ist der Verlust bei Tabelle 4, wo nur ein in der Wärme erzeugter Spiegel angewendet wurde.

Wir glauben, diese Unterschiede in der Wirkung der einzelnen Antimonspiegel nur auf ihre verschiedene Oberflächenbeschaffenheit zurückführen zu müssen. Leider sind wir auf diesen Punkt erst ziemlich spät aufmerksam geworden, sodass wir noch nicht viel Beobachtungsmaterial sammeln konnten. Trotzdem haben wir unter dem Mikroskop feststellen können, wie verschieden das Aussehen der Antimonspiegel ist je nach der Art ihrer Darstellung. Wir verglichen z. B. einen in der Kälte auf reiner Glasoberfläche erhaltenen Spiegel mit einem anderen, der durch Erhitzen hervorgerufen war. Dem blossen Auge schienen sie nicht verschieden. Unter dem Mikroskop zeigte Ersterer lauter kleine, durch ziemlich grosse Zwischenräume von einander getrennte Krystalle, während der Letztere eine zusammenhängende, durch kleine Kryställchen chagrinartig aussehende Antimonfläche darbot. Wir haben die Absicht, unsere Versuche in Kürze mit grösseren Hülfsmitteln und mit möglichster Genauigkeit wieder aufzunehmen. Unsere erste Aufgabe wird es dabei sein, nach Regelmässigkeiten in der Oberflächenbeschaffenheit des Antimonspiegels je nach der Methode seiner Entstehung zu forschen, in welcher Weise insbesondere die »Krystallisation« des Antimons bei wechselnder Concentration des Antimonwasserstoffes erfolgt. Um vergleichbare Resultate zu erzielen, werden wir auf völlig gleiche Versuchsbedingungen bei der Herstellung der ersten Antimonspiegel zu achten haben, also dazu Heizbäder von passender Temperatur anwenden, anstatt wie bisher mit einem Bunsen-Brenner zu erhitzen. Dass Verschiedenheiten in der Beschaffenheit und damit in der Oberflächengrösse des Antimons von grösstem Einfluss auf die Reactionsgeschwindigkeit sind, ist wohl zweifellos. Denn bei Gasreactionen spielen sicher auch die allerkleinsten Unebenheiten eine Rolle im Gegensatz

[1]) Bei diesem Versuche war, als evacuirt wurde, die Zersetzung des zum zweiten Male eingefüllten Antimonwasserstoffes schon weiter vorgeschritten als sonst. Es entzieht sich zunächst der Beurtheilung, wie weit auch durch diesen Umstand die Wirksamkeit des Antimons geändert war. Vielleicht ist seine Rolle grösser als die des 60-stündigen Stehens im Vacuum.

zu ähnlichen Vorgängen in flüssigen Medien[1]). Wir hoffen, bei unseren späteren Untersuchungen über die Antimonabscheidung ein Kriterium für die wahre Grösse der Spiegeloberflächen[2]) gerade in der Geschwindigkeit zu haben, mit welcher sie ceteris paribus reinen Antimonwasserstoff zersetzen.

Erst sobald man über den Wechsel in der Antimonbeschaffenheit Klarheit erlangt hat, wird man die übrigen Einflüsse, d. h. die Diffusionsvorgänge, experimentell studiren können.

Wir sind auch der Nernst'schen Ansicht, dass der eigentliche Reactionsvorgang an der Antimonoberfläche mit unmessbarer Geschwindigkeit vor sich geht. Die Diffusionserscheinungen welche dem Verlauf der Reaction den wesentlichen Charakter geben, spielen sich unserer Meinung nach hauptsächlich an der dem Antimon adhärirenden dünnen Gashaut ab. Dass eine derartige Gashaut allen Körpern anhaftet, und dass an ihr Diffusionsvorgänge sich mit ganz anderer Geschwindigkeit vollziehen als im freien Gase, ist wohl unzweifelhaft. In unserem Falle setzte sich also die Reactionsgeschwindigkeit aus zwei Componenten zusammen. Erstens der Diffusionsgeschwindigkeit des mehr oder minder concentrirten Antimonwasserstoffes in die Gashaut am Antimon hinein, welche unmittelbar am Antimon aus reinem Wasserstoff besteht; die relative Grösse der Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit fallendem Antimonwasserstoffgehalt, sie bedingt also die Beschleunigung der Reaction gegen das Ende hin[3]). Zweitens der durch »Auskrystallisiren« des Antimons in der Grösse der Katalysatoroberfläche hervorgerufenen Aenderung. Diese, nehmen wir an, vollzieht sich so, dass die Antimonabscheidung um so feiner erfolgt und die grossen Unebenheiten der Oberfläche ausgleicht, je geringer die Antimonwasserstoff-Concentration wird. Sie wirkt also der ersten Componente entgegen und lässt die Reaction gegen das Ende hin langsamer verlaufen, als es ohne sie geschehen würde.

Die Annahme der Gashaut auf dem Katalysator scheint uns auch bei den Bodenstein'schen Knallgasversuchen[4]) Theorie und Experi-

[1]) Vergl. Brunner, Zeitschr. für physikal. Chem. 47, 100 [1904].

[2]) »Spiegel« ist im Grunde ein verkehrter Ausdruck, weil ja die innere Antimonfäche gar keinen Spiegel darstellt.

[3]) Selbstverständlich wird auch der immer neu gebildete und vom Antimon fortdiffundirende Wasserstoff eine gewisse Rolle spielen: doch glauben wir, dass hier sein Einfluss sehr zurücktritt. Anders ist das bei der so viel schneller verlaufenden Knallgaskatalyse; und dadurch erklärt sich wohl auch, dass dort die Reactionsgeschwindigkeit gegen das Ende hin ein noch stärkeres Anwachsen zeigt als bei unseren Versuchen mit dem Antimonwasserstoff.

[4]) Wir sprechen hier natürlich immer nur von den »trocknen« Versuchen der Bodenstein'schen Arbeit.

ment am besten in Einklang zu bringen, besser als der von Hrn. Bodenstein angenommene »Wind von Wasserdampf« (loc. cit., S. 763) oder die Wasserhaut. Hr. Bodenstein vermuthet übrigens vielleicht selbst eine solche »Wasserdampfhaut«, wenn er (S. 766) meint: »Vielleicht ist es zweckmässiger, statt an einen hemmenden Diffusionswind des Wasserdampfes an eine mehr oder weniger dicke Schicht weniger lebhaft bewegten Dampfes über dem Platin zu denken.« Nur macht er nicht darauf aufmerksam, dass bei Annahme der Wasserdampfhaut ja ein Umstand leicht erklärt wird, den man unter den anderen Voraussetzungen nicht deuten kann, dass es nämlich für die Wirksamkeit des Platins gleichgültig ist, ob es längere Zeit im Vacuum gestanden hat oder aber mit dem Knallgasgasometer in Verbindung war (S. 765). Da Hr. Bodenstein sich zum Evacuiren einer Wasserluftpumpe bediente, blieb eben die Wasserdampfhaut auf dem Platin grösstentheils erhalten.

Die Reactionsgeschwindigkeit bei den Knallgasversuchen muss ja, ganz übereinstimmend mit Hrn. Bodenstein's Resultaten, wesentlich von der Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes bestimmt werden. Denn da man a priori annehmen kann, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes durch die Wasserdampfhaut sehr viel grösser sein wird als die des Sauerstoffes, auch wenn Letzterer im Ueberschuss vorhanden ist, so folgt daraus, dass es auf der Platinoberfläche an Wasserstoff zur Verbrennung des Sauerstoffes nie fehlen wird Verwendet man statt des reinen Knallgases ein solches mit einem Ueberschuss an Sauerstoff, so wird natürlich die Geschwindigkeit der Sauerstoffdiffusion und damit der Reaction selbst vergrössert. Und diese Vergrösserung muss um so bedeutender werden, je mehr überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist; sie wird also speciell gegen Ende der Reaction stark anwachsen, da ja mit dem Verschwinden des Knallgases der relative Sauerstoffüberschuss immer grösser wird. Leider lassen die von Hrn. Bodenstein nach der alten Formel der monomolekularen Reaction berechneten Geschwindigkeitscoëfficienten aus den oben dargelegten Gründen nur sehr schwierig die wirkliche Geschwindigkeitszunahme beurtheilen.

Genaues Studium des Verlaufes der Knallgasreaction bei stark wechselndem Sauerstoffüberschuss müsste unserer Ansicht nach das beste Mittel sein, um in die bei der Reaction eine Rolle spielenden Diffusionsvorgänge Licht zu bringen. Voraussetzung dafür wäre allerdings Constanz der Katalysatorwirksamkeit. Und damit scheint es ziemlich schwach bestellt; denn Hr. Bodenstein weist selbst darauf hin (vergl. S. 757 unten), dass das Platin ohne ersichtliche Veranlassung »verschlechtert« worden wäre.

Der Erfolg nur kann zeigen, welche der beiden Reactionen, die Knallgaskatalyse oder die Zersetzung des Antimonwasserstoffes, geeigneter ist für das Studium der Reactionsgeschwindigkeiten bei derartigen heterogenen Gasreactionen. Für den Antimonwasserstoff scheinen einige Umstände zu sprechen: es handelt sich hier um ein einziges Gas, welches an den Katalysator heranzudiffundiren hat, während es beim Knallgas zwei sind, und dann fällt in Folge des langsamen Ganges und des thermischen Charakters der Reaction jede Störung durch locale Erwärmung fort, welche beim Knallgas wahrscheinlich eine ziemliche Rolle spielt und nach der Temperaturerhöhung des Kühlwassers wohl nur unvollkommen beurtheilt werden kann.

Sehr werthvoll für die Erkenntniss des Einflusses, welchen der Wasserdampf-, bezw. Wasserstoff-»Wind« auf den Reactionsverlauf ausübt, scheint uns der Vergleich zweier Reactionen von so verschiedener Geschwindigkeit, wie sie in der Knallgaskatalyse und dem Zerfall des Antimonwasserstoffes vorliegen.

Wie wir schon bemerkten, ist die Vorbedingung für die Untersuchung der Antimonwasserstoffzersetzung Klarheit über die Aenderungen in der Antimonoberfläche während der Reaction. Ob es gelingt, diese Klarheit zu schaffen, sollen uns unsere weiteren Versuche lehren.

Wir möchten auch diese Stelle benutzen, um Hrn. Prof. van't Hoff unseren besten Dank für das Interesse auszusprechen, welches er unseren Untersuchungen entgegengebracht hat.

---

141. Rudolf Schenck und E. Buck: Ueber das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffes.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 26. Februar 1904.)

Der feste Phosphorwasserstoff, welcher sich bildet, wenn man das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas durch concentrirte Salzsäure zersetzt, hat die empirische Zusammensetzung $(P_2H)_n$. Man ertheilt ihm gewöhnlich die Formel P_4H_2. Veranlassung zur Aufstellung gerade dieser Formel gab die Thatsache von der Existenz einer Verbindung $P_4H.C_6H_5$, welche von Michaelis[1]) dargestellt und als ein Derivat des festen Phosphorwasserstoffs betrachtet wurde. Eine directe Bestimmung des Molekulargewichtes war bisher nicht ausführ-

---

[1]) Diese Berichte 11, 885 [1878].

bar, da keines der für Molekulargewichtsbestimmungen gebräuchlichen Lösungsmittel etwas von der Substanz aufnimmt. Nur flüssiger[1]) Phosphorwasserstoff, P_2H_4, ist im Stande, sie mit gelber Farbe aufzulösen.

Die Unlöslichkeit des festen Phosphorwasserstoffes in fast allen Medien deutet schon darauf hin, dass er einen complicirteren Bau, ein höheres Molekulargewicht besitzt, als man bisher angenommen hat.

Wir waren nun so glücklich, durch einen Zufall ein Lösungsmittel zu finden, welches eine leichte Ausführung der Molekulargewichtsbestimmung durch Beobachtung der Gefrierpunktsdepression gestattet. Wir beobachteten, dass der flüssige, weisse Phosphor ein zwar nicht grosses, aber doch völlig hinreichendes Lösungsvermögen für unseren Stoff besitzt. Diese Lösung des festen Phosphorwasserstoffes ist ebenso wie die in dem flüssigen Phosphorwasserstoff von Gattermann beobachtete intensiv gelb gefärbt.

Der weisse Phosphor ist bereits früher einmal von Hell[2]) bei seinen Untersuchungen über die Sulfide des Phosphors als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke verwendet worden. Wegen seiner grossen Depressionsconstante für den Gefrierpunkt, eine Folge der aussergewöhnlich kleinen Schmelzwärme, ist er als Mittel für derartige Untersuchungen besonders prädestinirt. Hell hat die Depressionsconstante aus dem absoluten Schmelzpunkt und der bekannten Schmelzwärme nach der van't Hoff'schen Formel berechnet. Er findet so als Werth der molekularen Gefrierpunktserniedrigung die Zahl 384. Da nun aber kleine Verunreinigungen des käuflichen Phosphors, die sich garnicht vermeiden lassen, den Gefrierpunkt und mit ihm bei der Kleinheit der Schmelzwärme die Constante erheblich herunterdrücken können, so haben wir es vorgezogen, für unser Präparat die Constante der molekularen Depression durch directe Beobachtung zu ermitteln und zwar durch bekannte Zusätze von Naphtalin.

Käuflicher, weisser, unter Wasser und unter Lichtabschluss aufbewahrter Phosphor wurde mehrere Stunden in Alkohol gelegt und dann in einer Kohlensäureatmosphäre über concentrirter Schwefelsäure getrocknet. Die so getrockneten Stücke wurden dann in einen Beckmann'schen Apparat übergeführt und geschmolzen. Alle Operationen wurden in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt, und auch während der Versuche wurde die Luft durch einen Kohlensäurestrom ferngehalten.

---

[1]) Gattermann und Hausknecht, diese Berichte 23, 1174 [1890].
[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 196 [1893].

Das Lösungsmittel lässt sich bekanntlich sehr stark unterkühlen, aber trotzdem ist es nicht schwer, im gewünschten Augenblick die Krystallisation anzuregen. Eine vorsichtige Bewegung mit dem Rührer genügt, um sie auszulösen.

Die Constanz des Gefrierpunktes des Lösungsmittels bei Wiederholung des Schmelzens und Gefrierenlassens war eine gute.

Der Zusatz von Naphtalin, welches in dem Phosphor in kleinen Mengen löslich ist, gab folgende Resultate:

45.36 g Phosphor.

Naphtalin ($C_{10}H_8$, Mol.-Gew. 128)	Erniedrigung des Gefrierpunktes	Molekulare Gefrierpunktserniedrigung
0.0075 g	0.012°	325
0.0849 »	0.494°	338

Grössere Zusätze lösten sich nicht mehr auf. Als Mittel ergiebt sich eine Depressionsconstante von 332. Sie ist kleiner als der theoretische Werth.

Nach der Bestimmung der Constanten wurde der Apparat mit frischem Lösungsmittel beschickt; dann löste man gewogene Mengen von reinem, festem Phosphorwasserstoff darin auf. Diese Versuchsreihe ergab Folgendes:

Lösungsmittel	$(P_4H_2)_n$	Depression	Mol.-Gew.
46,34 g P_4	0.0201 g	0.040°	360
	0.0531 »	0.103°	369
	0.1010 »	0.193°	375

Hieraus folgt, dass in der That das Molekulargewicht wesentlich grösser ist als der Formel P_4H_2 (Mol.-Gew. 126) entspricht. Und zwar ergiebt sich das Dreifache dieses Werthes. Die Verbindung $(P_4H_2)_3$ hat das Mol.-Gew. 379, welches mit unseren Beobachtungen gut übereinstimmen würde. Wir haben demnach die Formel des festen Phosphorwasserstoffes $P_{12}H_6$ zu schreiben.

142. J. W. Brühl: Ueber einen Schüttel- und Rühr-Apparat.

(Eingegangen am 19. Februar 1904.)

Bei Gelegenheit metallorganischer Synthesen ergab sich mir häufig die Nothwendigkeit, das Zusammenballen des angewandten Zink- oder Natrium-Staubes oder des Magnesiumpulvers und das Conglomeriren mit festen Reactionsproducten, wodurch unangenehmes Stossen bewirkt und die Vollendung der Umsetzungen unmöglich gemacht wurde, zu verhindern. Es musste also für ein continuirliches Durchmischen der Ingredientien während der Einwirkung gesorgt werden. An Schüttel- und Rühr-Apparaten ist nun zwar durchaus kein Mangel, allein für meine Zwecke war keiner der mir bekannten brauchbar. Denn hier handelte es sich um das Durchmischen von Reagentien während des Kochens in ätherischen oder anderweitigen, auch hochsiedenden Lösungsmitteln, bei allmählichem Zufügen eines oder mehrerer Reactive im Laufe der Operation — also beim Arbeiten in mit Rückflusskühlern versehenen Glaskolben, welche den Gang der Umsetzung mit dem Auge zu verfolgen gestatteten. Hierzu geeignete Mischapparate gab es bisher nicht, wenigstens habe ich solche nirgends beschrieben gefunden. Ich fertigte sie mir daher mit den Hülfsmitteln des Laboratoriums zunächst selbst an, und nachdem sie sich während eines längeren Gebrauchs bewährt hatten, liess ich sie nach mancherlei Abänderungen in der nachstehenden Form von der hiesigen Firma C. Desaga herstellen. Diese im Folgenden beschriebenen, lediglich für den üblichen Kleinbetrieb des Laboratoriums berechneten Apparate sind compendiös und an jedem Platze aufstellbar, dabei so einfach, dass sie von jeder Werkstatt zu billigem Preise angefertigt werden können. Ich glaube daher, durch vorliegende Mittheilung manchen Fachgenossen eine nicht unwillkommene Bereicherung des experimentellen Werkzeugs bieten zu können.

In Fig. 1 (S. 919) ist der Schüttelapparat in perspectivischer Ansicht abgebildet, und zwar der obere, wesentliche Theil, das mit Schnurrad gekuppelte Excenter in ungefähr $^3/_4$ der natürlichen Grösse, der untere Theil, die Axen-Führung und -Lagerung in natürlicher Grösse. Dieser untere Theil ist zu anderem Zwecke und in etwas anderen Dimensionen in Fig. 4 (S. 923) im senkrechten Schnitt gezeichnet.

Der obere Theil des Apparates besteht aus einer flachen, trommelförmigen Messingbüchse, welche oben durch einen aufgeschraubten Deckel *D* geschlossen, unten aber offen ist. Um diesen Hohlkörper ist ein in einer Nut gleitender Messingring *R* gelegt, welcher die eingeschraubten und angelötheten Oesen *o* trägt. Die Büchse ist excentrisch durchbohrt und mit einem in der Mitte gelochten Schnurrad

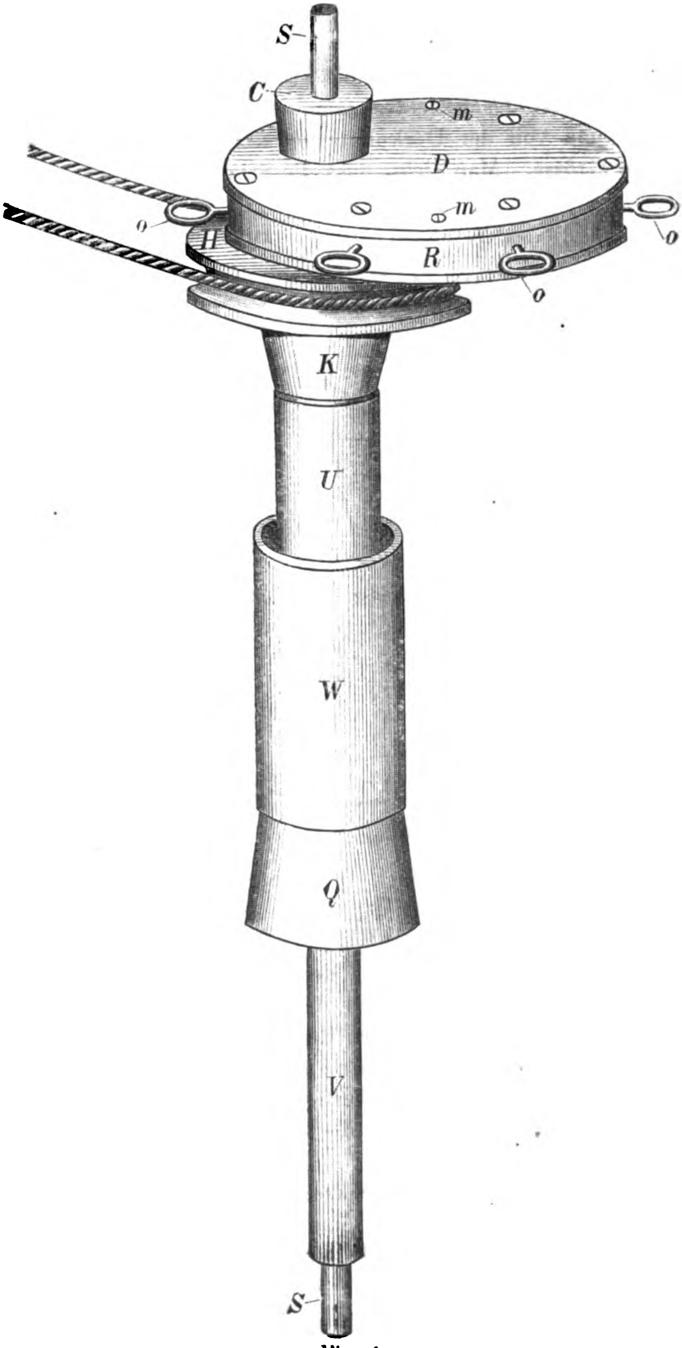


Fig. 1.

aus Hartholz *H* fest verbunden. In der gemeinsamen Durchbohrung ist die Axe des Apparates, der glatte Messingstab oder das glatte Messingrohr *SS*, mittels des Kautschukstopfens *C* befestigt.

In Fig. 2 ist das Excenter sammt Schnurrad, von der Axe abgenommen und von der Deckplatte befreit, abgebildet, und zwar in natürlicher Grösse. Man sieht, dass die Schnurrolle *H* von unten her

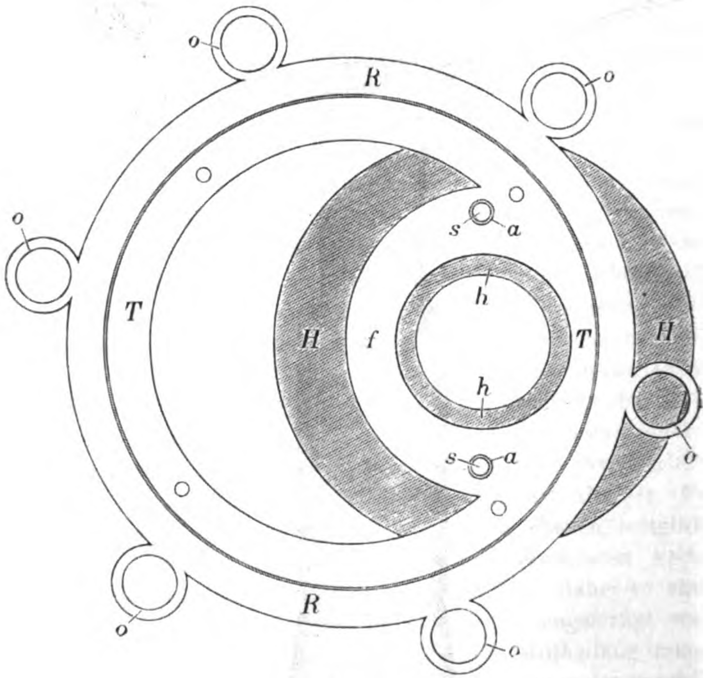


Fig. 2.

mittels zweier Schrauben *ss* auf dem Excenter festgehalten wird. Diese Befestigung geschieht mittels des an die Trommelwand *T* excentrisch angeschlossenen kleineren Reifsegments *f*. Trommelwand *T* und Reifsegment *f* bestehen aus e i n e m Stücke in Messingguss. Das Reifsegment ist an zwei gegenüberliegenden Stellen mit Schraubengängen *aa* versehen, in welche die Schrauben *ss* des Schnurrades hineinpassen.

Fig. 3 (S. 921) giebt einen senkrechten Schnitt des Excenters und Schnurrades in natürlicher Grösse. Man sieht, dass das Holz des Schnurrades *H* sich nach oben in einer Hülse *h* fortsetzt, welche sowohl die Stabilität der Verbindung mit dem Excenter erhöht, als auch für die Befestigung der Axe durch den Kautschukstopfen *C* (Fig. 1) die

nöthige Reibungsfläche darbietet. Aus der Zeichnung in Fig. 3 ist ferner die Befestigung der Deckplatte *D* auf der Trommelwand *T* und die Art der Führung des äusseren Gleitringes *R* mit den Oesen *o* zwischen Deckplatte *D* und Trommelwand *T* deutlich zu erkennen.

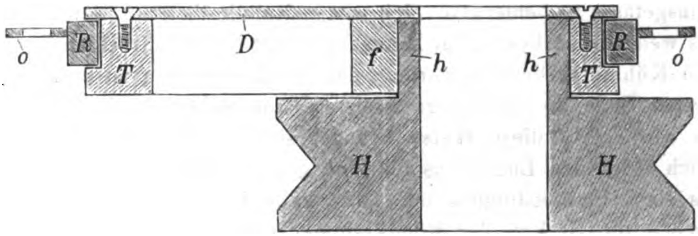


Fig. 3.

Zur Oelung des Gleitringes *R*, welcher möglichst wenig Reibung verursachen soll, befinden sich in der Deckplatte an zwei gegenüberliegenden Stellen kleine, conisch gebohrte Löcher *mm* (Fig. 1), durch welche ein Tropfen reinen Paraffinöls eingeführt werden kann.

Führung und Lagerung der Axe des Apparates ergeben die Figuren 1 und namentlich 4. Man sieht, dass die Lagerung der Axe mittels des Rohres *U* geschieht, welches auf einer in der Mitte durchbohrten Metallscheibe *ii* rotirt. Die Axenführung besorgt das Rohr *V*, während das Rohr *W* nur als Oelreservoir und zur Befestigung des Apparates am Stativ dient. In das Reservoir wird Paraffinöl in ein paar Millimeter hoher Schicht gegossen, nicht mehr, da es sonst herausgeschleudert wird. Die Führ- und Lager-Vorrichtung wird mittels der Röhren *V* und *W* an ein Stativ angeklammert, welches sehr stabil zu befestigen ist.

Setzt man nun die Schnurrolle durch einen Kleinmotor in Bewegung, so wird das angekuppelte Excenter mit rotiren. Wird aber der äussere Gleitring an irgend einer Oese mittels einer Schnur lose gehalten, so wird er, wie leicht ersichtlich, keine kreisenden, sondern in der Wagerechten hin und her oscillirende Bewegungen ausführen. Verbindet man aber die Oese durch eine Schnur mit einem federnd aufgehängten Gefäss, so wird dieses kräftig hin und her geschüttelt werden, und man kann die Amplitude dieser Bewegungen durch die verschiedene Spannung der Schnur und die Geschwindigkeit der Excenterrotation reguliren. Der Apparat kann sowohl zum Schütteln eines einzelnen Gefässes, als auch mehrerer gleichzeitig angewandt werden, indem man eine oder mehrere Oesen des Excenters benutzt. Es können so 6 bis ca. 1 L fassende Kolben zusammen kräftig geschüttelt werden, und die Leistungen des kleinen Apparates sind ge-

gradezu erstaunlich. Wendet man Gefässe geringerer Dimensionen an, so genügt als Motor das kleinste Modell der Rabe'schen Turbine, bei stärkster Inanspruchnahme reicht aber das nächst grössere Modell vollkommen aus.

Es ist nun noch einiges über die Art der Aufhängung der Reactionsgefässe zu bemerken. Ich wende Rundkolben an, welche mittels eines weichen Korkes (nicht Kautschuk) mit einem aufrechten Liebig-schen Kühler verbunden werden, der 60—70 cm lang ist und nur am obersten Ende an die Stange eines ca. 1 m hohen Stativs angeklammert wird. Auf diese Weise befindet sich der Kolben in einer vorzüglich federnden Lage, was für eine gute Leistung des Schüttelapparates eine Hauptbedingung ist. Man kann den Kühler ziemlich locker zwischen die Backen der Rundklammer einspannen und bewirkt die stabile Verbindung mit der Stativstange durch eine kräftige Schnur, welche in ihrer Mitte um die untere Einschnürung des Kühlers geschlungen und deren beide Enden oben an der Klammer des Stativs festgebunden werden. Man steckt nun zwischen die parallelen Schnurstücke ein Holzstäbchen wagerecht hinein und dreht sie mittels desselben so lange um einander, bis sie eine einzige zusammengeflochtene und ganz straff gespannte Schnur bilden, und legt dann das Stäbchen an dem Kühlermantel an. Der Kühler ist dann in einer ähnlichen Weise federnd an das Stativ gespannt, wie die Klinge einer Säge straff gezogen wird. Da somit ein festes Einklammern des Kühlmantels unnöthig ist, kann man ganz gut einen gewöhnlichen Glasmantel benutzen. Immerhin ist es, wenn der Apparat dauernd benutzt werden soll, gerathen, den Kühlmantel aus Zinkblech herzustellen.

Eine einfache Verbindung des Reactionskolbens mit dem Kühlrohre mittels des Korks würde ungenügend sein, da bei den heftigen Schüttelbewegungen der Kolben unfehlbar sehr bald abgerissen würde. Man muss demnach den Kolben an den Kork federnd anpressen, und dies geschieht ebenfalls in der oben beschriebenen Weise, wobei die Schnurmitte um den Kolbenhals geschlungen und die beiden Enden über dem Wasserzuflussrohr des Kühlmantels festgebunden werden. Das Zusammenflechten und Spannen der Schnur erfolgt wie angegeben. Der Kork wird nun noch, um ihn absolut luft- und wasser-dicht zu machen, mit Collodium überzogen.

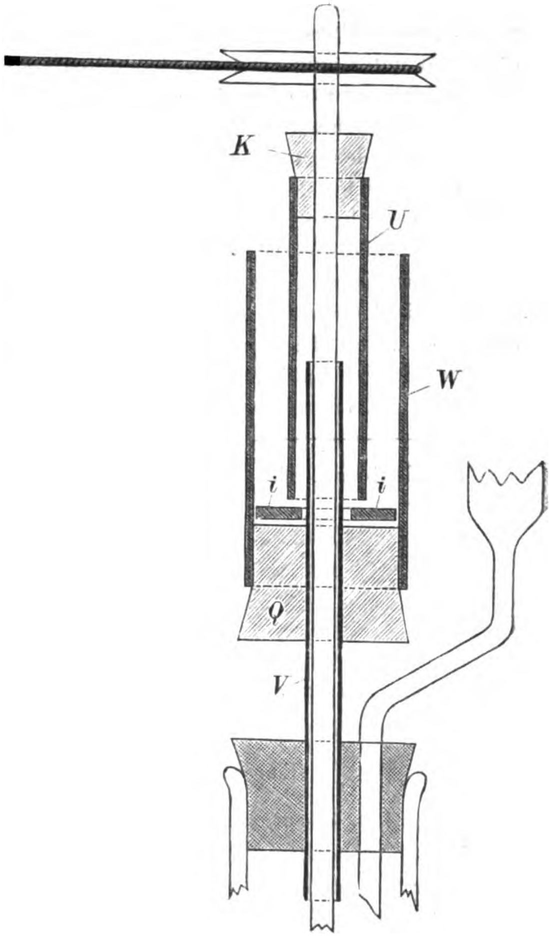
Die Erhitzung der Reactionskolben geschieht im Luftbade, durch untergestellte tellerförmige oder kugelsegmentige Metallschalen. Man könnte natürlich, wenn die Schalen geräumig genug sind, auch Flüssigkeitsbäder anwenden, doch habe ich dies nie für nöthig befunden, wenn für einen gehörigen Abstand des Kolbens von dem Boden des Luftbades gesorgt wird.

Nachdem nun alles vorgerichtet ist, schlingt man eine Schnur um den unteren Theil des Kolbenhalses, verbindet dieselbe mit einer der Oesen des Excenters des Schüttelapparates und setzt den Motor in Bewegung. Der Apparat kann Tag und Nacht ohne Beaufsichtigung im Gange bleiben.

Da nur der untere, pendelnde Theil des Kühlers mit dem Reactionskolben starke Oscillationen macht, der obere aber sehr wenig bewegt wird, kann man während des Schüttelns mit aller Bequemlichkeit feste und flüssige Reagentien durch das obere Kühlerende einführen und dasselbe auch mit einem Tropftrichter versehen.

Soll die Durchmischung von Reagentien in umfangreicheren Kolben stattfinden, namentlich bei Ausscheidung dickbreiiger Massen während der Umsetzungen, dann genügt der beschriebene Schüttelapparat nicht mehr, und es ist zweckmässiger, einen kräftigen Rührapparat anzuwenden.

Einen solchen, ebenfalls für Erhitzung in Rundkolben mit Rückflusskühlung eingerichteten Apparat zeigt in den Haupttheilen die Fig. 4. Die Drehungsaxe bildet hier der Rührer



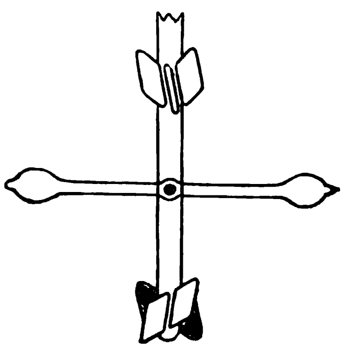


Fig. 4.

selbst, dessen Construction mit dem beweglichen Querbalken und den oben und unten entgegengesetzt gestellten Propellerflügeln sich namentlich für zähe und breiige Massen vorzüglich bewährt hat. Bei Anwendung von Reagentien niederen Kochpunktes hat man für ein möglichst schwaches Sieden zu sorgen, damit keine Dämpfe durch das Führungsrohr *V* entweichen. Alkohol oder Benzol kann hier noch mit einiger Vorsicht ganz bequem als Reactionsmedium benutzt werden, und es genügt meist als Dichtungsmittel Paraffinöl. Aber es kann zu diesem Zwecke auch Quecksilber in das Rohr *W* gegossen werden, in diesem Falle müssen die Metallröhren *U*, *V*, *W* selbstverständlich vernickelt oder aus Eisen sein. Die einzelnen Theile des Apparates sind in Fig. 4 in ungefähr $^2/_3$ natürlicher Grösse dargestellt, mit Ausnahme der Rohre *U* und *W*, deren Dimensionen annähernd den natürlichen entsprechen.

Heidelberg, Februar 1904.

---

143. August Klages: Zur Kenntniss der Styrole.

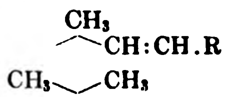
[IV. Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Februar 1904.)

Ch. Stamm: Styrole der Mesitylenreihe.

Die Sonderstellung, die das Mesitylen in mancherlei Hinsicht im Gegensatz zu anderen, nicht symmetrisch gebauten Benzolkohlenwasserstoffen einnimmt, findet sich auch bei den **Mesitylstyrolen** wieder, Kohlenwasserstoffen, die sich vom Mesitylen durch Einführung ungesättigter Reste ableiten.

1²-alkylirte Mesitylstyrole der Formel:



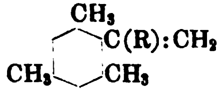
und



bilden sich aus den Carbinolen der Mesitylketone $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).R$ nach der bekannten Methode durch Erhitzen ihrer Chloride mit Pyridin[1]).

---

[1]) A. Klages, diese Berichte 35. 2245, 2633, 3506 [1902].

1[1]-alkylirte Styrole der Art 

, deren Synthese bereits von **Klages**[1]) versucht wurde, lassen sich nicht gewinnen, weil das Acetomesitylen mit Magnesiumjodmethyl abnorm reagirt.

Was bei den Styrolen der Mesitylenreihe in die Augen fällt, ist ihre geringe Neigung zur Polymerisation. Sämmtliche Mesitylstyrole sieden unverändert bei gewöhnlichem Druck und polymerisiren sich beim Aufbewahren nicht. Weiter zeigen diese Styrole ein abnormes Verhalten bei der Reduction; sie werden durch Natrium und Aethylalkohol nicht zu gesättigten Benzolkohlenwasserstoffen reducirt, mit Ausnahme des Vinylmesitylens, das in Aethylmesitylen übergeht.

Siedepunkt und specifisches Gewicht des Vinylmesitylens und des Aethylmesitylens sind innerhalb der Fehlergrenzen völlig gleich; im Gegensatz zu allen bisher studirten Styrolen, die durch Wasserstoffaufnahme Benzolkohlenwasserstoffe liefern, deren specifisches Gewicht meist um 0.3 kleiner ist, und deren Siedepunkt etwa 10° niedriger liegt — Differenzen, die sich natürlich mit der Zunahme der Molargrösse abschwächen.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rothem Phosphor bis auf 200° gehen die Styrole der Mesitylenreihe in gesättigte Kohlenwasserstoffe vom Typus des Isodurols über, mit Ausnahme des Vinylmesitylens, das bei dieser Temperatur unter Abspaltung des Vinyl- bezw. Aethyl-Restes und Rückbildung von Mesitylen zerfällt. Daraus ergiebt sich, dass die Abspaltbarkeit des eingetretenen Kohlenstoffrestes um so schwieriger erfolgt, je grösser dieser ist.

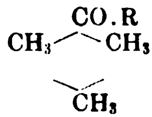
Dieser Befund bestätigt die von **Klages**[2]) bei der Spaltung der Halogenbenzole gemachten Beobachtungen, aus denen klar hervorgeht, dass bei chemischen Reactionen nicht nur die Stellung, sondern auch die Grösse der Alkyle von entscheidendem Einfluss sein kann. Er zeigt, dass es eine Wirkungsweise der Alkyle giebt, die sich nicht auf räumliche Verhältnisse im Sinne der Victor Meyer'schen Theorie zurückführen lässt, und für die sich zur Zeit ebensowenig eine genügende Erklärung geben lässt, wie für die schon lange bekannte Wirkung negativer Reste in *o*- und *o,p*-Stellung. Dass es sich auch hier, trotz diorthoständiger Substituenten,

[1]) l. c. Auch Brommesitylen lässt sich nicht verwenden, da es mit Magnesium und Aether nicht in Reaction tritt.

[2]) A. Klages und Liecke, Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 307; A. Klages und Storp, Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 564.

nicht um eine Wirkungsweise der Alkyle räumlicher Art handelt, geht eben aus der verschiedenen Wirkung der Alkyle selbst hervor, die nach der V. Meyer'schen Auffassung unbedingt gleich sein müsste. Denn nach dieser Auffassung wirkt sterisch nur das erste mit dem Benzolkern verbundene Kohlenstoffatom $(CH_3)_3C_6H_2.\overset{1}{C}.\overset{2}{C}.\overset{3}{C}..\overset{x}{C}$, während hier auch die entfernteren Kohlenstoffatome in $C^2, C^3 \ldots . \overset{x}{C}$ wirksam sind.

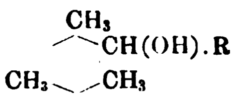
Aehnliche Verhältnisse finden wir auch bei den Ketonen dieser Reihe. Die Ketone:



werden durch Kochen mit syrupöser Phosphorsäure um so schwieriger gespalten, je grösser der mit der Carbonylgruppe verbundene Rest ist.

5 g	Acetomesitylen	mit	30 g	H_3PO_4	waren	nach	1	St.	gespalten
5 »	Propionylmesitylen	»	30 »	»	»	»	4	»	»
5 »	Isobutyrylmesitylen	»	30 »	»	»	»	8	»	»
5 »	Heptoylmesitylen	»	30 »	»	»	»	8	»	»

Durch diese Beobachtungen erklärt sich auch das Verhalten der kernalkylirten Benzophenone[1]), die beim Kochen mit Phosphorsäure nur schwer gespalten werden. In ihnen ist der mit der Carbonylgruppe verbundene Rest R, die C_6H_5-Gruppe, relativ gross und der Hexylgruppe des Heptoylmesitylens, C_6H_{13}, vergleichbar.

Die Carbinole  zeigen ebenfalls Eigenthümlichkeiten. Sie vereinigen sich zum Theil schon in der Kälte mit Phenylisocyanat zu Phenylurethanen[2]), $(CH_3)_3C_6H_2.CH(O.CO.NH.C_6H_5).R$. Da bei dieser Reaction nur die Hydroxylgruppe des Carbinols betheiligt ist, so tritt eine gewisse Analogie mit der V. Meyer'schen Auffassung der Esterbildung zu Tage. Nach V. Meyer greift die Veresterung am Hydroxyl ein: $Ar.COOH + OH.CH_3 = H_2O + Ar.COOR$, während sie Wegscheider[3]) primär auf die Carbonylgruppe verlegt, die durch Einlagerung der Ele-

---

[1]) A. Klages, diese Berichte 32, 1549 [1899].

[2]) Vergl. A. Klages und Allendorff, diese Berichte 31, 1009 [1898]; A. Klages, diese Berichte 35, 2256 [1902].

[3]) Diese Berichte 28, 1468 [1895]. Monatsh. f. Chem. 16, 75.

mente des Alkohols sich zu vergrössern strebt. Die Wegscheider'sche Auffassung würde auch erklären, weshalb die Urethanbildung anstandslos erfolgt, während nach V. Meyer sich die Phenylurethane ebensowenig bilden sollten wie die Ester der Säuren. Denn die ganze Reaction vollzieht sich nicht am sterisch wirksamen Kohlenstoffatom, wie die Esterbildung, sondern am Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe, das den sich neu anhängenden Rest gewissermaassen aus der Sphäre der diorthoständigen Kohlenstoffatome hinausschiebt.

Diese Hypothese kann man als berechtigt gelten lassen, weil wir, mit Ausnahme des Stickstoffs, nur noch über die Dimensionen des Kohlenstoffatoms bündige Vorstellungen haben, während sie uns für alle übrigen Elemente fehlen. In der That treten auch grosse Reste anderer Art ohne Schwierigkeit an das erste mittelständige Kohlenstoffatom. Der Eine von uns hat darauf bereits bei der Addition von Jodmethylmagnesium an Acetomesitylen[1]) hingewiesen und neuerdings in der Bildung des Mesitylpyridyliumchlorids[2]), $(CH_3)_3C_6H_2.CH(N:C_5H_5Cl).CH_3$, einen Fall gefunden, der dies noch eclatanter beweist.

Vinyl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:CH_2$.

Ueber die Reducirbarkeit des Kohlenwasserstoffes zu Aethylmesitylen durch Natrium und Alkohol ist bereits berichtet worden (diese Berichte 36, 1644 [1903]). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 200° liefert es Mesitylen.

Propenyl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:CH.CH_3$.

Als Ausgangsmaterial diente das Propionylmesitylen, das nach der Friedel-Crafts'schen Reaction in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt wurde. Es ist ein farbloses Oel von wenig ausgesprochenem Geruch. Spec. Gewicht und Siedepunkt decken sich mit den früheren Angaben[3]).

Mesityläthylcarbinol siedet bei 142° unter 14 mm (diese Berichte 35, 2555 [1902] steht 172°, zweifellos ein Druckfehler). Das daraus durch Behandeln mit Salzsäure und Erhitzen mit Pyridin auf 125° erhaltene Propenylmesitylen zeigte folgende Constanten:

Sdp. 109—110° bei 18 mm, 223—224 (i. D.) bei 745 mm Druck.

$d_4^{21} = 0.8988$, $n_D = 1.5229$ bei 21°.

M.-R. $C_{12}H_{16}(\overline{4})$. Ber. 53.64. Gef. 54.3.

---

1) Diese Berichte 35, 2645 [1902]. 2) Diese Berichte 36, 1643 [1903].

3) Das Keton ist früher als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit beschrieben worden. Die Gelbfärbung solcher Ketone lässt sich durch Digeriren mit alkoholischem Kali und Destillation im Vacuum leicht beseitigen.

18 g Propenylmesitylen wurden mit der gleichen Menge Natrium und Alkohol reducirt. Es wurden 12 g des Kohlenwasserstoffes zurückerhalten, der nochmals mit 25 g Natrium und Alkohol behandelt wurde. Auch bei dieser energischen Reduction blieb das Propenylmesitylen nahezu unverändert, was durch das Verhalten gegen Permanganat, Brom, durch Bestimmung des spec. Gewichtes und des Brechungsexponenten festgestellt wurde. Auf die Einzelheiten der Versuche[1]), die viel Zeit in Anspruch nahmen, will ich nicht näher eingehen, bemerke jedoch, dass auch die Reduction von 30 g Propenylmesitylen mit 60 g Natrium und 500 g Amylalkohol resultatlos verlief. Auch das Chlorid des Carbinols, $(CH_3)_3C_6H_2.CHCl.CH_2.CH_3$, lieferte beim Behandeln mit Natrium und Aethylalkohol nicht Propyl-, sondern unter Salzsäureverlust Propenyl-Mesitylen.

Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) und rother Phosphor reduciren Propenylmesitylen bei 200° zu Propylmesitylen. Ganz analog verhalten sich Isobutenyl-, Pentenyl- und Heptenyl-Mesitylen, wie schon in der Einleitung mitgetheilt worden ist.

Isobutenyl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:C(CH_3).CH_3$.

Isobutyryl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH(CH_3).CH_3$. In ein mit Eis gekühltes Gemisch von 60 g Mesitylen, 80 g Isobutyrylchlorid und 350 g Schwefelkohlenstoff wurden 80 g Aluminiumchlorid langsam eingetragen. Das Reactionsproduct wurde auf Eis gegossen, das Keton mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum destillirt. Ausbeute 80 g. Sdp. 142° bei 20 mm Druck; $d_4^{20} = 0.9664$.

0.2874 g Sbst.: 0.8623 g CO_2, 0.2483 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O$. Ber. C 82.1, H 9.5.
Gef. » 81.8, » 9.6.

Isopropyl-mesityl-carbinol, $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).CH(CH_3).CH_3$, bildet sich in guter Ausbeute bei der Reduction des Ketons mit Natrium und Alkohol. Es ist ein farbloses, zähflüssiges Oel von schwachem Geruch. Sdp. 149—150° bei 19 mm Druck; $d_4^{19} = 0.9727$.

0.351 g Sbst.: 1.0406 g CO_2, 0.3364 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O$. Ber. C 81.25, H 10.42.
Gef. » 80.86, » 10.65.

Das Phenylurethan des Carbinols bildet sich leicht beim Versetzen von 2 g des Alkohols mit 1.5 g Phenylisocyanat in 10 g Petroläther. Es scheidet sich schon nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur aus. Schmp. 169°.

[1]) Vergl. Ch. Stamm, Dissertation, Heidelberg 1904.

0.1252 g Sbst.: 5.2 ccm N (13°, 760 mm).

$C_{20}H_{25}O_2N$. Ber. N 4.52. Gef. N 4.9.

Chlorid des Carbinols, $(CH_3)_3C_6H_2.CHCl.CH(CH_3).CH_3$. 25 g des Carbinols wurden mit 250 ccm Aether versetzt und 6 Stunden bei 0° trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die ätherische Lösung blieb über Nacht stehen, wurde dann auf Eis gegossen und durch Schütteln mit Wasser und Ammoniumcarbonat von überschüssiger Salzsäure befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieben 21 g des Chlorides, von dem ein Theil analysirt wurde.

0.1727 g Sbst.: 0.1124 g AgCl.

$C_{13}H_{19}Cl$. Ber. Cl 16.84. Gef. Cl 16.09.

Isobutenyl-mesitylen. 20 g des Chlorids wurden mit 50 g trocknem Pyridin im Rohre auf 125° erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit verdünnter Säure aufgenommen und das sich abscheidende Oel im Vacuum destillirt. Isobutenylmesitylen ist ein farbloses Oel, das unter 14 mm Druck von 118—120° siedet. Bei 745 mm Druck destillirt es unzersetzt von 226—227°. $d_4^{18.8} = 0.8900$, $n_D = 1.5162$ bei derselben Temperatur. Das Dibromid ist ein Oel.

0.1576 g Sbst.: 0.5172 g CO_2, 0.1452 g H_2O.

$C_{13}H_{18}$ Ber. C 89.65, H 10.35, M.-R. 58.24.
Gef. » 89.5, » 10.33, » 59.04.

0.2714 g Sbst.: 0.3027 g AgBr.

$C_{13}H_{18}Br_2$. Ber. Br 47.9. Gef. Br 47.46.

Nitrosochlorid des Isobutenyl-mesitylens. Die abgekühlte Lösung des Styrols in Aethylnitrit schied auf Zusatz einiger Tropfen Acetylchlorid das Nitrosochlorid in farblosen Nädelchen aus, die nach dem Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den Schmp. 136° zeigten.

0.0925 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{13}H_{18}NOCl$. Ber. N 5.85. Gef. N 5.7.

Pentenyl-mesitylen, $(CH_3)C_6H_2.CH:CH.CH(CH_3).CH_3$.

Aus 90 g Mesitylen, 100 g Valerylchlorid, 500 g Schwefelkohlenstoff und 120 g Aluminiumchlorid wurde das Isovaleryl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.CH_2.CH(CH_3).CH_3$, in der üblichen Weise gewonnen. Ausbeute 120 g. Sdp. 151° bei 20 mm Druck. Das Keton ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch. $d_4^{24} = 0.9394$. Es bildet ebenso wenig wie das vorher beschriebene Keton ein Semicarbazon.

0.3269 g Sbst.: 09852 g CO_2, 0.2888 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O$. Ber. C 82.35, H 9.8.
Gef. » 82.2, » 9.9.

Isobutyl-mesitylcarbinol, $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).CH_2.CH(CH_3).CH_3$, siedet unter 21 mm Druck bei 164°, etwa 15° höher als das Keton. Farbloses, zähflüssiges Oel von schwachem Geruch. $d_4^{24} = 0.9440$.

0.1255 g Sbst.: 0.3756 g CO_2, 0.1226 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O$. Ber. C 81.55, H 10.68.
Gef. » 81.62, » 10.95.

Das Chlorid entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Carbinols. Aromatisch riechendes Oel, das beim Erhitzen Salzsäure abspaltet.

0.2570 g Sbst.: 0.1543 g AgCl.

$C_{14}H_{21}Cl$. Ber. Cl 15.81. Gef. Cl 14.85.

Pentenyl-mesitylen ist ein farbloses Oel von ausgeprägt esterartigem Geruch. Es destillirt unter 22 mm Druck bei 136°; bei 758 mm siedet es von 239—240°. $d_4^{20} = 0.8901$, $n_D = 1.5114$ bei derselben Temperatur. Aus 30 g des angewandten Chlorids wurden 24 g über Natrium destillirtes Pentenylbenzol erhalten. Das Dibromid ist ein farbloses, zähes Oel.

0.1458 g Sbst.: 0.4773 g CO_2, 0.1386 g H_2O.

$C_{14}H_{20}$. Ber. C 89.36, H 10.64, M.-R. 62.84.
Gef. » 89.28, » 10.66, » 63.30.

0.1622 g Sbst.: 0.1751 g AgBr.

$C_{14}H_{20}Br_2$. Ber. Br 45.98. Gef. Br 45.94.

Das Nitrosochlorid des Pentenyl-mesitylens krystallisirt aus Alkohol in kleinen, glänzenden, harten Nadeln, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen. Aus einer mit Eis gekühlten Lösung des Styrols in Aethylnitrit scheidet es sich auf Zusatz von Acetylchlorid als schwer lösliches Krystallpulver aus, das nahezu unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Ligroïn ist.

n-Heptenyl-mesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CH:CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_3$.

Aus 70 g Mesitylen, 85 g Heptylsäurechlorid, 85 g Aluminiumchlorid und 350 g Schwefelkohlenstoff wurden 100 g reines Heptoylmesitylen, $(CH_3)_3C_6H_2.CO.C_6H_{13}$, gewonnen, Das Keton ist ein farbloses Oel von schwachem Geruch. Sdp. 172° bei 15 mm Druck; $d_4^{17} = 0.9384$.

0.1886 g Sbst.: 0.5704 g CO_2, 0.1700 g H_2O.

$C_{16}H_{24}O$. Ber. C 82.76, H 10.34.
Gef. » 82.49, » 10.11.

Hexyl-mesityl-carbinol, $(CH_3)_3C_6H_2.CH(OH).C_6H_{13}$. Dickflüssiges, geruchloses Oel. Sdp. 194° bei 21 mm Druck; $d_4^{17} = 0.9462$.

0.1586 g Sbst.: 0.4756 g CO_2, 0.1602 g H_2O.

$C_{16}H_{26}O$. Ber. C 82.05, H 11.11.

Gef. » 81.78, » 11.32.

Das Chlorid des Carbinols (18 g) wurde mit 40 g Pyridin 7 Stunden im Rohre auf 140° erhitzt. Ausbeute 14 g Heptenylmesitylen, das von 170—171° bei 23 mm überging. Sdp. 270—272° bei gewöhnlichem Druck. $d_4^{17} = 0.8844$, $n_D = 1.5136$. Es ist ein farbloses Oel von schwach mesitylenartigem Geruch, das sich mit Brom zu einem öligen Dibromid vereinigt.

0.2310 g Sbst.: 0.7492 g CO_2, 0.2272 g H_2O.

$C_{16}H_{24}$. Ber. C 88.89, H 11.11, M.-R. 72.04.

Gef. » 88.45, » 11.03, » 73.4.

0.1692 g Sbst.: 0.1704 g AgBr.

$C_{16}H_{24}Br_2$. Ber. Br 42.56. Gef. Br 42.85.

Das Nitrosochlorid des Heptenyl-mesitylens wurde als farbloser Niederschlag beim Auflösen des Styrols in Aethylnitrit und Hinzutropfen von Acetylchlorid erhalten. Es ist kaum löslich in Aether, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Ligroïn. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es in flimmernden Blättchen, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

0.0746 g Sbst.: 3.3 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{16}H_{24}NOCl$. Ber. N 5.01. Gef. N 4.97.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

144. Eduard Buchner und Kurt Scheda: Synthetische Versuche über Cyclooctanderivate.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

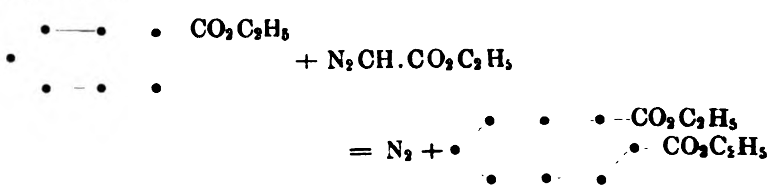
(Eingegangen am 29. Februar 1904.)

Von Abkömmlingen des Kohlenstoffachtringes ist nur das Ketocyclooctan schon länger bekannt, aber schwer zugänglich, da die Destillation von azelaïnsaurem Calcium wenig von dem Keton liefert. Neuestens hat ferner O. Doebner[1]) auf synthetischem Wege erhaltene Kohlenwasserstoffe als Derivate des gleichen Ringes betrachtet, wenn auch ihre Constitution noch nicht bewiesen ist.

[1]) Diese Berichte 35, 2129 [1902]; Doebner und H. Staudinger, ebenda 36, 4318 [1903].

Nachdem Carbonsäuren des Kohlenstoffsiebenringes sowohl aus Cyclohexenderivaten wie aus Benzol durch Einwirkung von Diazoessigester verhältnissmässig leicht zugänglich sind, nach den Mittheilungen, die der Eine von uns gemeinschaftlich mit W. Braren veröffentlicht hat [1]), haben wir es unternommen, diese Synthese auch auf Kohlenstoffachtringe auszudehnen. A. v. Baeyer's Spannungstheorie lässt eine Art von Widerstand gegen die Bildung von solchen Ringsystemen erwarten, was W. Dieckmann [2]) experimentell bestätigt fand. Es waren demnach von vornherein für uns keine grossen Ausbeuten zu erhoffen, und es ist nicht zu verwundern, dass unsere Untersuchungen noch zu keinem vollkommenen Abschluss gediehen sind.

Ausgangsmaterial bildete der Ester der Δ^1-Cycloheptencarbonsäure, selbst synthetisch nach einer, von der früher beschriebenen nur wenig abweichenden Methode aus Diazoessigester und Benzol dargestellt. Dieser Körper wurde nun von neuem mit Diazoessigester zur Reaction gebracht, was nur unter bestimmten Bedingungen mit befriedigender Ausbeute gelingt. Erhitzen molekularer Mengen beider Körper auf 110—120° im offenen Gefäss sowohl, wie auch unter Druck bei vierfacher Verdünnung mit Ligroïn auf 130—140° ergaben meistens nur ganz ungenügende Einwirkung. Erst als wir die Diazoverbindung langsam in die molekulare Menge auf 140—145° erhitzten Ester eintropfen liessen, sodass anfangs jeder Tropfen mit einem Ueberschuss des ungesättigten Esters zusammentrifft, wobei der Stickstoff unter Aufschäumen entweicht, wurde nach darauffolgendem Wasserdampfdestilliren und Fractioniren mit 45 pCt. der theoretischen Ausbeute ein stickstofffreier, farbloser, öliger Ester erhalten, der etwa 60° höheren Siedepunkt als der ursprüngliche Cycloheptencarbonsäureester zeigte. Voraussichtlich musste demnach die Reaction in dem erwarteten Sinne verlaufen sein, sodass durch Anfügung des Dreiringes an den Siebenring ein bicyclisches System entstanden war, dessen Peripherie einen Achtring darstellt nach dem Schema [3]):



[1]) Diese Berichte 33, 3453 [1900]; 34, 982 [1901].

[2]) Ann. d. Chem. 317, 29 [1901].

[3]) Die Ringkohlenstoffatome seien durch dicke Punkte bezeichnet.

Die Verseifung des Productes führte zu einer öligen Säure, die aber im Gegensatz zu obiger Formulirung gegen Kaliumpermanganat unbeständig war. Es ergab sich, dass ein Gemenge von verschiedenen Stoffen vorlag, aus welchem krystallisirte Körper sich bisher nur dadurch abtrennen liessen, dass auf die Isolirung der quantitativ recht beträchtlichen ungesättigten Antheile vorläufig verzichtet wurde. Nach durchgreifender Behandlung mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda wurden schliesslich zwei krystallisirte Säuren isolirt, beide beständig gegen das Oxydationsmittel, beide von der erwarteten Zusammensetzung $C_8H_{12}(CO_2H)_2$, die eine in Wasser schwer löslich, vom Schmp. 231°, die andere leicht löslich, vom Schmp. 132°. Da es sich um Dicarbonsäuren eines Ringsystems handelt, haben wir zunächst vermuthet, dass die beiden Körper *cis-trans*-Isomere vorstellen. Je nachdem beide Carboxyle auf einer oder auf verschiedenen Seiten des Trimethylenringes liegen, sind zwei *cis-trans*-Isomere nach Art der *cis*- und der *trans*-Trimethylen-1.2-dicarbonsäure vorauszusehen. Da aber keine der zwei Säuren ein Anhydrid liefert, wie es doch bei der *cis*-Form zu erwarten wäre, muss obige Annahme verworfen werden. Wir sind vorläufig nicht im Stande, über die Natur der vorliegenden Isomerie zu entscheiden.

Es wurde nun versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen, indem an Stelle von Diazoessigester v. Pechmann's Diazomethan zur Anwendung kam. Die Reaction mit dem Δ^1-Cycloheptencarbonsäureäthylester verläuft hier in Aetherlösung schon in der Kälte und ohne Stickstoffabspaltung. Das ölige Additionsproduct lässt sich in Form seines krystallisirten Chlorhydrates in sehr guter Ausbeute isoliren. Dadurch ist nebenbei die Einheitlichkeit des verwendeten Cycloheptencarbonsäureesters erwiesen. Nach der vollständigen Analyse des Chlorhydrates ist die Reaction in der erwarteten Weise unter Bildung eines Pyrazolinderivates verlaufen:

$C_7H_{11}.CO_2C_2H_5$	+	N_2CH_2	=	$C_8H_{13}N_2.CO_2C_2H_5$
Δ^1-Cycloheptencarbonsäureester		Diazomethan		Additionsproduct.

Leider war es aber bisher nicht möglich, aus der zugehörigen öligen Base in der beabsichtigten Weise den Stickstoff abzuspalten, während bei den Pyrazolincarbonsäureestern, aus Diazoessigester oder Diazomethan und ungesättigten Säureestern mit offener Kohlenstoffkette dargestellt, die Eliminirung des Stickstoffs unter Bildung von Trimethylenderivaten bekanntlich keine Schwierigkeiten verursacht[1]). Es muss demnach zur Untersuchung der oben erwähnten beiden

[1]) E. Buchner, Ann. d. Chem. 273, 229 [1893]; v. Pechmann, diese Berichte 27, 1891 [1894].

Dicarbonsäuren zurückgekehrt werden, in welchen vermuthlich der gesuchte Achtring bereits vorliegt.

Darstellung von Δ^1-Cyclohepten-carbonsäureäthylester.

Ausgangsmaterial für die Darstellung bildeten Diazoessigsäureäthylester und Benzol, die in der früher beschriebenen Weise leider in Einschmelzröhren zu nur 4 ccm Diazoessigester und 20 ccm Benzol 8 Stunden auf 135—140° erhitzt werden müssen, wobei roher Norcaradiëncarbonsäureester (früher Pseudophenylessigester genannt) entsteht[1]). Der im Vacuum fractionirte bicyclische Ester wird im Einschmelzrohr durch 4-stündiges Erhitzen auf 150° in den monocyclischen β-Cycloheptatriëncarbonsäureester umgelagert[2]), welcher, ohne vorhergehendes Uebertreiben mit Wasserdampf, das früher für nöthig gehalten wurde, zur Verseifung kam. 43 g Ester, die Ausbeute aus 100 g Diazoessigester, wurden mit 10.4 g H_2O und einer erkalteten Lösung von 6.4 g Natrium in 130 ccm absolutem Alkohol übergossen[3]). Das Ganze erstarrt unter Ausscheidung des krystallinischen Natriumsalzes, das von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, in der sechsfachen Menge Eiswasser gelöst und tropfenweise, zunächst sehr langsam in eiskalte Schwefelsäure (1 : 1) eingetragen wird. Erst, sobald die zunächst ölige Fällung krystallisirt ist, kann der Rest des Salzes rascher zugegeben werden. Aus der bei der Verseifung gewonnenen Mutterlauge lassen sich beim Einengen im Vacuum, Ansäuern und Ausziehen mit Ligroïn vom Sdp. 40—50° noch beträchtliche Mengen der Säure gewinnen, die nach Verdampfen des Lösungsmittels krystallisirt zurückbleiben. Aus 43 g rohem Norcaradiëncarbonsäureester sind durchschnittlich 26 g β-Cycloheptatriëncarbonsäure vom Schmp. 55° (früher β-Isophenylessigsäure genannt) zu erhalten. Durch Natriumamalgam in der Kälte wird diese Säure nach der früher beschriebenen Methode[4]) unter Anlagerung von vier Wasserstoffatomen zu Δ^2-Cycloheptencarbonsäure reducirt, welche mit alkoholischer Kalilauge gekocht, sich in die Δ^1-Säure verwandelt. Die Ausbeute an krystallisirter, ziemlich reiner Δ^1-Cycloheptencarbonsäure — Schmp. 45—50° — beträgt 22 g aus 26 g β-Cycloheptatriëncarbonsäure oder 22 pCt. des Diazoessigsäureäthylesters.

Zur Esterificirung wird in die absolut-alkoholische Lösung der Säure concentrirte Schwefelsäure eingetropft und eine Stunde am Rückflusskühler auf kochendem Wasserbade erhitzt. Das Reactions-

[1]) Braren und Buchner, diese Berichte 34, 989 und 990 [1901].
[2]) Buchner und Lingg, ebenda 31, 402, 2247 [1898].
[3]) Verfahren nach W. Wislicenus, diese Berichte 25, 1484 [1892].
[4]) Braren und Buchner, diese Berichte 33, 687 [1900].

product trägt man nachher in Wasser ein, nimmt mit Aether auf, wäscht mit Sodalösung und hernach mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium, verjagt das Lösungsmittel und fractionirt aus dem Metallbad im Vacuum. Aus 20 g Säure wurden so 13.8 g Ester, der von 106—116° (14 mm Druck; Metallbad 140°) überging, erhalten und ausserdem 5 g Δ^1-Säure unverändert zurückgewonnen.

Der Δ^1-Cycloheptencarbonsäureäthylester stellt ein farbloses Oel mit intensiv fruchtätherartigem Geruch vor, das, in wässriger Sodalösung suspendirt, Permanganat sogleich entfärbt und bei der Verseifung wieder die ursprüngliche Säure zurückliefert. Zur Analyse diente ein bei 108° (14 mm Druck) constant übergehendes Präparat[1]).

0.1700 g Sbst.: 0.4459 g CO_2, 0.1466 g H_2O. — 0.1966 g Sbst.: 0.5144 g CO_2, 0.1680 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_2$.	Ber. C	71.36,	H 9.61.
	Gef. »	71.55, 71 36,	» 9.67, 9.58.

Δ^1-Cyclohepten-carbonsäureester und Diazoessigester.

In 10 g Δ^1-Cycloester, die im Paraffinbade am Rückflusskühler constant auf 140—145° erhalten werden, trägt man ganz allmählich innerhalb 5 Stunden 7 g Diazoessigsäureäthylester (während die Theorie für gleiche Moleküle 6.8 g verlangen würde) ein und erhitzt hierauf noch eine Stunde. Beim jedesmaligen Zufügen der Diazoverbindung tritt lebhafte Stickstoffentwickelung auf, die bald wieder verschwindet. Das Reactionsproduct färbt sich dunkelbraun; schliesslich ist kein Diazoessigester mehr nachzuweisen. Nun wird mit Wasserdampf destillirt, 5—7 L übergetrieben, in Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet, nach Verjagen des Lösungsmittels im Vacuum fractionirt. In einem Falle ergaben sich zum Beispiel bei 13.5 mm Quecksilberdruck folgende Fractionen: 1. bis 120° 2 g, 2. 120—155° 2.2 g, 3. 155—173° (Hauptmenge 167°, Metallbad 175—200°) 7.1 g. Der so erhaltene ölige, farblose Ester von sehr starkem Geruch wird, in Sodalösung suspendirt, von Permanganat langsam oxydirt. In der Annahme, dass ein Gemenge vorliegt, haben wir das Oel vorläufig nicht analysirt.

Verseifung des Reactionsproductes.

Die Verseifung wurde durch mehrstündiges Kochen des Esters mit 10-procentiger methylalkoholischer Kalilauge bewerkstelligt; nach sorgfältigem Abdampfen des Holzgeistes wurde sodann mit Schwefelsäure neutralisirt und in der Kälte Kaliumpermanganatlösung zuge-

---

[1]) Für die Ausführung dieser Analysen bin ich dem Assistenten Dr. W. Wedemann zu Dank verpflichtet. B.

fügt, bis die Farbe stehen blieb, wozu sich bei Parthien von 5 g Ester durchschnittlich 100 ccm 3-procentiger Lösung des Oxydationsmittels nöthig erwiesen. Nachdem durch Bisulfit entfärbt, sowie der Braunstein abfiltrirt und ausgewaschen war, wurde bis auf 30 ccm eingedampft und die nunmehr ausgeschiedene Hauptmenge des Kaliumsulfats abfiltrirt. Die mit den Waschwässern auf 50 ccm wieder aufgefüllte Lösung wird mit Eiswasser gekühlt und langsam mit geringen Mengen von Schwefelsäure versetzt. Es gelingt auf diese Weise meist direct, eine pulverförmige Ausscheidung der schwerer löslichen Säure zu erhalten, welche vor Erforschung ihrer Constitution als Säure A bezeichnet werden soll (Ausbeute etwa 0.6 g). Die leichter lösliche Säure B findet sich in der Mutterlauge und scheidet sich bei stärkerem Ansäuern allmählich grossentheils in Form von feinen, zu Kugeln vereinigten Nadeln aus (Ausbeute etwa 1 g). Aus dem Filtrat davon kann mit Hülfe des schwerlöslichen Calciumsalzes abermals eine geringe Menge der krystallisirten Säure B gewonnen werden.

Säure A: Wird aus der 100-fachen Menge kochenden Wassers in mehreren Millimeter langen, weissen Nadeln erhalten und in sodaalkalischer Lösung von Permanganat nicht angegriffen. Schmp. 231°. Die Säure enthält zwei Carboxylgruppen, giebt schwer lösliche Baryum-, Calcium-, Blei- und Silber-Salze und mit Acetylchlorid kein Anhydrid.

0.1237 g Sbst.: 0.2738 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.1238 g Sbst.: 0.2746 g CO_2, 0.0811 g H_2O. — 0.1211 g Sbst.: 0.2683 g CO_2, 0.0790 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.56, H 7.14.
Gef. » 60.39, 60.49, 60.42, » 7.54, 7.34, 7.31.

Titrationen: 0.1294 g Sbst.: Ber. 13.07. Gef. 13.0 ccm $^1/_{10}$-n.-NaOH.

Säure B: Scheidet sich aus der dreifachen Menge kochenden Wassers in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Ist in sodaalkalischer Lösung gegen Permanganat beständig. Schmp. 132°. Auch diese Säure ist zweibasisch und verhält sich hinsichtlich Salz- und Anhydrid-Bildung wie Säure A.

0.0777 g Sbst.: 0.1730 g CO_2, 0.0526 g H_2O. — 0.1248 g Sbst.: 0.2767 g CO_2, 0.0838 g H_2O. — 0.1288 g Sbst.: 0.2865 g CO_2, 0.0848 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.56, H 7.14.
Gef. » 60.71, 60.46, 60.66, » 7.59, 7.53, 7.40.

Titration: 0.0981 g Sbst.: Ber. 9.91. Gef. 9.95 ccm $^1/_{10}$-n.-NaOH.

Da der Schmelzpunkt der Säure B von der empirischen Formel $C_8H_{12}(CO_2H)_2$ zufällig ähnlich liegt wie jener der Sebacinsäure, $C_8H_{16}(CO_2H)_2$, (Schmp. 133°), die allerdings in der Molekel vier Wasserstoffatome mehr aufweist, haben wir den Schmelzpunkt des Gemisches gleicher Mengen beider Substanzen bestimmt und denselben

unscharf und etwa um 20° erniedrigt gefunden gegenüber dem Schmelzpunkt von jedem der Componenten; dadurch ist eine Identität vollständig ausgeschlossen.

Δ^1-Cyclohepten-carbonsäureester und Diazomethan.

Die 5 g Methylurethan entsprechende, genau nach der ausgezeichneten Methode von Pechmann's dargestellte Menge Diazomethan[1]), in 50 ccm Aether gelöst, wurde mit 3.6 g Δ^1-Cycloheptencarbonsäureäthylester versetzt (gleiche Moleküle) und in einer Glasstopfenflasche, zunächst in Eiswasser, nachher bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Gasentwickelung ist nicht zu bemerken, doch scheiden sich nach einigen Stunden Flöckchen des polymeren Kohlenwasserstoffs[2]) aus. Obwohl die Farbe nach 5-tägigem Stehen noch grünlich-gelb war, wurde nunmehr der Aether und damit der geringe Rest an Diazoverbindung abdestillirt. Es hinterbleibt ein gelbbraunes Oel, das unter keinen Umständen zur Krystallisation zu bringen war. Da der Körper aber basische Eigenschaften besitzt, erhält man durch tropfenweises Zufügen von ätherischer Salzsäure unter starker Kühlung sofort ein krystallisirtes, nur hellgelb gefärbtes Chlorhydrat mit guter Ausbeute; denn die obigen Mengen lieferten 4.6 g, während die Theorie 5.2 g verlangt.

Chlorhydrat des Cycloheptanopyrazolin-carbonsäureäthylesters, $C_8H_{13}N_2.CO_2C_2H_5, HCl$.

Der Körper kann durch Zusatz von ätherischer Salzsäure zu seiner alkoholischen Lösung leicht gereinigt werden. Farblose Nadeln, die bei 150° unter geringer Zersetzung schmelzen. In Wasser leicht löslich; mit Sodalösung tritt sogleich Trübung ein, auf Zusatz von Permanganat sehr rasch Entfärbung.

0.2054 g Sbst.: 0.4006 g CO_2, 0.1491 g H_2O. — 0.2050 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 760 mm). — 0.2973 g Sbst.: 0.1736 g AgCl. — 0.2154 g Sbst.: 0.1251 g AgCl.

$C_{11}H_{19}N_2O_2Cl$. Ber. C 53.52, H 7.78, N 11.39, Cl 14.37.
Gef. » 53.19, » 8.14, » 11.69, » 14.44, 14.36.

Aus dem Chlorhydrat lässt sich durch Natronlauge der Cycloheptanopyrazolincarbonsäureester leicht abscheiden, welcher, in Aether gelöst, getrocknet und vom Lösungsmittel wieder befreit, als fast farbloses Oel zurückbleibt und keine Spur von Estergeruch besitzt. Leider gelang es nicht, aus der Verbindung den Stickstoff abzuspalten,

[1]) Diese Berichte 28, 856 [1895].

[2]) v. Pechmann, diese Berichte 31, 2643 [1898]; E. Bamberger ebenda 33, 956 [1900].

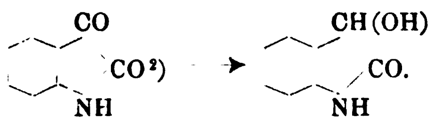
obwohl sie in einer Kohlendioxydatmosphäre 5 Stunden zu schwachem Sieden erhitzt, hierauf mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen bei gewöhnlichem Druck fractionirt wurde. Bei 233—236° ging 1 g eines schwach gelblichen Oeles über, das Permanganat in Sodalösung entfärbte und allerdings Estergeruch besass, aber, nach der deutlichen Stickstoffreaction zu urtheilen, der Hauptsache nach aus unverändertem Pyrazolinderivat bestand.

145. Gustav Heller: Ueber die Reduction des Isatins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Reduction des Isatins hat seit der umfassenden Untersuchung A. Baeyer's über die Indigogruppe keine Bearbeitung gefunden. Es sei kurz daran erinnert, dass das Isatin nach den Versuchen von A. Baeyer und C. A. Knop[1]) durch Natriumamalgam in Dioxindol übergeführt wird, indem zwei Wasserstoffatome addirt werden:



Schon früher war durch O. L. Erdmann[3]) bekannt geworden, dass Isatin durch Schwefelammonium in eine farblose, schwer lösliche Substanz verwandelt wird, welche er Isatyd nannte. Die richtige

[1]) Ann. d. Chem. 140, 1 [1866].

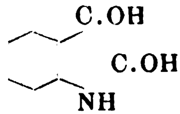
[2]) Dieses Symbol kommt dem freien Isatin und seinen sauren Lösungen zu. (Vergl. A. Baeyer, diese Berichte 33, Sonderheft LXV [1900]). In den alkalischen Lösungen und Salzen besitzt die Verbindung dagegen die tautomere Formel. (Der Uebergang lässt sich, worauf P. Friedländer und H. Ostermaier (diese Berichte 14, 1921 [1881]) aufmerksam gemacht haben, durch eine Farbenreaction illustriren, welche namentlich bei einiger Verdünnung sehr deutlich ist. Die anfänglich blaustichig-rothe Lösung des Stickstoffnatriumsalzes geht nicht nur beim Erwärmen, wie Friedländer und Ostermaier angaben, sondern auch sehr bald bei gewöhnlicher Temperatur in die hellgelbe des Sauerstoffsalzes über. Isatinsäure wird unter diesen Bedingungen noch nicht oder höchstens spurenweise gebildet, sondern erst beim Kochen, da bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nur aus Lösungen, die erhitzt gewesen sind, Benzoylisatinsäure entsteht. Auch beim Ansäuern der alkalischen Isatinlösungen ändert sich die Farbe zunächst kaum, erst allmählich nimmt die Röthung zu, und es krystallisirt dann Isatin aus.)

[3]) Journ. für prakt. Chem. [1] 24, 15 [1841].

Bruttoformel für diese Verbindung rührt von A. Laurent[1]) her, der zu derselben Zeit Untersuchungen über das Gebiet des Indigos anstellte und die Substanz durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Isatin erhielt. Er erbrachte durch die Analyse den Beweis, dass das Isatyd aus zwei Molekülen Isatin unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome gebildet wird.

A. Baeyer beobachtete dann, dass auch in wässriger saurer Lösung Isatin zu Isatyd reducirt werden kann, während diese Verbindung in alkalischer Lösung als Zwischenproduct zum Dioxindol nicht auftrat.

Als ferneres Reductionsproduct des Isatins führt Baeyer[2]) dann noch das Hydroisatin an, welches durch Schütteln der kalten essigsauren Lösung des Isatins mit Zinkstaub entsteht. Ueber die Constitution beider Verbindungen sind bisher experimentelle Beiträge nicht geliefert worden; vermuthungsweise hat Baeyer bezüglich der Bildungsweise des Hydroisatins die Ansicht geäussert, dass sich die beiden Wasserstoffatome zunächst an je ein Sauerstoffatom anlagern, dass also die Formel



dem Hydroisatin zukomme, welches somit die tautomere und labile Form des Dioxindols sei. Diese Annahme stützt sich auf die Angabe Baeyer's, dass eine wässrige, mit wenig Salzsäure versetzte Lösung von Isatin durch Zinkstaub nach kurzem Kochen entfärbt wird, und dass sich mit Aether dann Dioxindol extrahiren lässt, dessen Bildung durch Umlagerung des primär gebildeten Hydroisatins erklärt wurde. Diese Meinung wurde noch durch die Untersuchungen von Joh. Thiele gekräftigt[3]), welcher im Anschluss an die Resultate der Baeyer und Rupe'schen Muconsäurearbeit gezeigt hat, dass der Wasserstoff bei Zuführung an zwei unmittelbar miteinander verbundene doppelte Bindungen an die beiden Enden tritt. Hydroisatin wäre somit das wahre, dem Brenzcatechin entsprechende Dioxindol.

Versuche zur bequemen Darstellung des Dioxindols veranlassten mich, mit gütigem Einverständniss des Hrn. Geh. Rath v. Baeyer, auch der Natur des Hydroisatins und Isatyds näher zu treten, und es gelang mir, die Constitution der Substanzen zunächst soweit zu klären, als ich fand, dass das Hydroisatin keine selbstständige Existenz

[1]) Journ. für prakt. Chem. [1] 25, 436 [1842].

[2]) Diese Berichte 12, 1309 [1879].

[3]) Diese Berichte 33, Sonderheft LXII [1900].

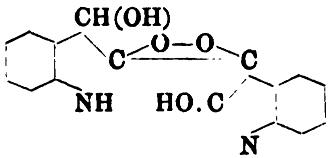
hat, vielmehr mit dem Isatyd identisch ist. Lässt man nämlich die nach Baeyer dargestellte, entfärbte und filtrirte Hydroisatinlösung stehen, welche man zweckmässig mit etwas Wasser versetzt, um die Ausscheidung von essigsaurem Zink zu vermeiden, so setzen sich nach mehreren Stunden schwach gelbe Krystalle ab, deren Menge allmählich zunimmt und die nichts anderes sind als Isatyd. Wegen der Schwerlöslichkeit und leichten Veränderlichkeit der Substanz gelang es nicht, ihre Molekulargrösse nach den üblichen Methoden festzustellen. Auf indirectem Wege liess sich indessen unschwer beweisen, dass die von Laurent angenommene Formel die richtige ist und die Verbindung somit die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}N_2O_4$ besitzt. (Ein Multiplum derselben ist zwar möglich, aber nicht wahrscheinlich.) Da nun Isatin, wie schon erwähnt, bei weitergehender Reduction in saurer Lösung in Dioxindol übergeführt wird, was übrigens in wässriger Lösung nach meinen Versuchen kaum möglich ist, aber unter anderen Bedingungen leicht gelingt, so wird man doch wieder auf die von Baeyer gemuthmaasste Aehnlichkeit mit Chinon und Hydrochinon hingeführt; dann ergiebt sich für das Isatyd von selbst die Stellung des Chinhydrons, und diese entspricht dem ganzen Verhalten desselben am besten. Isatyd ist denn auch, entsprechend dem Chinhydron, eine Verbindung von einem Molekül Isatin mit einem Molekül Dioxindol (dessen Bildung die der isomeren Substanz natürlich voraufgehen kann).

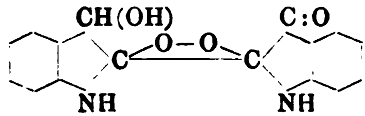
Von verdünntem Alkali wird Isatyd langsam gelöst; es kann also bei der Reduction in alkalischer Lösung als Zwischenproduct nicht erhalten werden; dabei tritt Spaltung ein, in Folge deren beim Ansäuern Isatin auskrystallisirt, und zwar in einer Menge, welche der erwähnten Zusammensetzung entspricht. Der umgekehrte Vorgang, die Synthese aus Isatin und Dioxindol findet indessen nicht so leicht statt, und es bedarf dazu längeren Erhitzens der wässrigen Lösungen beider Componenten auf dem Wasserbade. Die Reaction lässt sich nicht ganz quantitativ gestalten, da das Dioxindol, wie schon Baeyer angiebt, in wässriger Lösung sehr leicht Sauerstoff anzieht und in Isatyd übergeht. In Folge dessen bleibt die Ausbeute an letzterer Substanz immer hinter der Berechnung zurück, da sich ein Theil des Dioxindols, bei der Unmöglichkeit den Sauerstoff vollständig auszuschliessen, ohne Mitwirkung des Isatins umwandelt.

In seinen Reactionen verhält sich das Isatyd wie ein Gemenge von Isatin und Dioxindol, sodass bei den meisten Umsetzungen ein Gemisch mehrerer Substanzen erhalten wird. Ein charakteristisches Derivat lässt sich indessen auf indirectem Wege gewinnen. Baeyer giebt an, dass Acetylisatin sich bei der Reduction dem Isatin analog

verhält und ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur in eine farblose Verbindung übergeführt wird. Diese ist das diacetylirte Isatyd, welches durch Alkali auch gelöst und gespalten wird; unter den Spaltungsproducten liess sich Acetylisatin nachweisen.

Für die Formulirung der Verbindung kommen nur zwei Symbole in Betracht, von denen das Erstere wegfällt, da die Verbindung sich

I. 

II. 

nicht sofort in Alkali löst, was man von einem zwei Hydroxyle enthaltenden Körper erwarten sollte. Die Bildung eines Diacetylisatyds ist ferner nur mit dem zweiten Symbol vereinbar.

Bemerkenswerth ist noch die Farblosigkeit des Isatyds im Gegensatz zum intensiv gelb gefärbten Chinhydron, gegenüber dem gefärbten Isatin und schwach gefärbten Chinon.

Der Uebergang von Isatin über das Isatyd zum Dioxindol lässt sich am besten in folgender Weise illustriren, die auch zugleich die bequemste Darstellungsmethode letzterer Substanz ist. Fügt man zur kalten Lösung von Isatin in Eisessig Zinkstaub hinzu, so tritt bald Entfärbung ein, und auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sich nach kurzer Zeit Isatyd ab, wodurch die Masse eine breiförmige Consistenz annimmt. Erhitzt man nun auf dem Wasserbade unter weiterer Zugabe von Zinkstaub, so findet im Laufe einiger Stunden wieder Lösung statt, und die Flüssigkeit enthält jetzt Dioxindol.

Zur Charakterisirung des Dioxindols wurde dasselbe in Pyridinlösung benzoylirt, wobei auch bei Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid nur die Monobenzoylverbindung sich bildet, während in alkalischer Lösung zwei Benzoylgruppen eintreten. Von Phenylhydrazin wird Dioxindol nur sehr schwer angegriffen, und es zeigte sich, dass dabei Isatinphenylhydrazon entsteht. Der Vorgang ist folgendermaassen zu erklären. Die Ketongruppe neben der Imidogruppe reagirt sehr schwer mit Phenylhydrazin, wie denn auch das Isatin nicht mit dem am α-, sondern dem am β-Kohlenstoff sitzenden Sauerstoff in Wechselwirkung tritt, was durch die Beobachtung von A. Krause[1]), welcher fand, dass das Hydrazon der *o*-Nitrophenyl-

[1]) Diese Berichte 23, 3620 [1890].

glyoxylsäure bei der Reduction in Isatinhydrazon übergeführt wird, sichergestellt ist:

$$C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{C{:}N.NH.C_6H_5}{>}COOH \;\longrightarrow\; C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{C{:}N.NH.C_6H_5}{>}CO \;.$$

In Folge dessen tritt erst eine Reaction ein, wenn das Dioxindol durch den Luftsauerstoff in Isatyd übergeführt worden ist. In der That entsteht auch aus Isatyd lediglich das Hydrazon des Isatins.

Nach diesen Ergebnissen erschien es mir von Interesse, die Synthese des Dioxindols aus *o* Nitromandelsäure zu versuchen. Ein Weg hierfür ist schon von C. Engler und E. Wöhrle[1]) vorgezeichnet (Hr. Geh. Rath Engler hat mir die weitere Bearbeitung gütigst zugestanden), welche die aus Dibrom-*o*-nitroacetophenon erhaltene Säure reducirten und daraus Dioxindol erhalten haben wollen. Indessen ist diese Synthese nur recht mühsam ausführbar, und die Charakterisirung der Reactionsproducte erscheint nicht genügend, als dass daraufhin der Uebergang von der *o*-Amidomandelsäure zum Dioxindol als definitiv festgelegt zu betrachten wäre.

Das beste Ausgangsmaterial für die Darstellung der *o*-Nitromandelsäure musste natürlich ihr Nitril bilden, aber es war bisher nicht gelungen, dasselbe darzustellen. B. Homolka[2]) hatte schon die Einwirkung von *o*-Nitrobenzaldehyd auf Cyankalium untersucht, aber dabei nur *o*-Azoxybenzoësäure erhalten. Ohne Erfolg hatte dann C. Beyer[3]) beide Agentien zu combiniren versucht. Schliesslich gelang es C. Engler[4]), diese Verkettung auszuführen und das Nitril in Form des salzsauren Imidoäthers zu isoliren. Das Cyanid selbst blieb noch unbekannt. Ein Fingerzeig für die Darstellung desselben bot sich in der Beobachtung von C. Pape[5]), dass die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds in wässriger Lösung leicht mit Cyankalium unter Bildung von Mandelsäurenitril reagirt. Indessen lässt sich diese Umsetzung nicht ohne weiteres auf den *o*-Nitrobenzaldehyd übertragen, da in verdünnten und mässig verdünnten Lösungen die Reaction nicht eintritt. Das Nitril bildet sich dagegen sehr leicht in ganz concentrirter Flüssigkeit, und die gut krystallisirende Substanz wird damit zu einem bequemen Ausgangsmaterial für synthetische Zwecke. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird dieselbe glatt in die von Engler beschriebene *o*-Nitromandelsäure übergeführt. Diese wurde mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt und die Flüssigkeit nach der Be-

[1]) Diese Berichte **20**, 2203 [1887]. [2]) Diese Berichte **17**, 1902 [1887].
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2] **31**, 390 [1885].
[4]) Diese Berichte **22**, 208 [1889]. [5]) Chemiker-Zeitung **20**, 90 [1896].

handlung mit Schwefelwasserstoff im Vacuum zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand lässt sich das Dioxindol extrahiren und erwies sich mit dem auf anderem Wege erhaltenen Product identisch.

Die freie *o*-Amidomandelsäure ist, im Gegensatz zu der Ansicht von Engler, nicht existenzfähig, sondern geht sofort, wenn auch nicht glatt, in Dioxindol über; denn, wurde die in obiger Weise dargestellte Amidoverbindung mit Natronlauge übersättigt, so bildete sich bei der Benzoylirung eine unlösliche, amorphe Verbindung, die wohl als verunreinigtes Dibenzoyldioxindol anzusehen ist. Auch bei vorsichtiger Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entsteht nur salzsaures Dioxindol, welches beim Eindampfen der Lösung im Vacuum, meist mit Isatyd vermengt, resultirt. Letztere Substanz scheidet sich auch beim Erhitzen der reducirten Lösung sehr bald ab. Ein derartiges Präparat dürfte auch das von Engler und Wöhrle analysirte sein.

Identität des Isatyds mit Hydroisatin.

Je 0.5 g Isatin[1]) wurden in 15 g Alkohol warm gelöst, dann abgekühlt, 1 g Eisessig zugegeben und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung geschüttelt, was sehr bald der Fall ist. Die filtrirte Flüssigkeit nimmt beim Stehen an der Luft unter der Einwirkung des Sauerstoffs rasch eine gelbe Farbe an, indem sich Isatin zurückbildet. Man versetzt zweckmässig gleich nach dem Filtriren mit etwas Wasser und lässt dann verschlossen stehen, worauf im Laufe von einem oder mehreren Tagen das Reactionsproduct in kleinen, schwach gelblichen Knollen, welche aus zahlreichen, mikroskopischen Nädelchen bestehen, sich ausscheidet. (Lässt man die Lösung offen stehen, so scheidet sich ebenfalls Isatyd ab, aber die Farbe der Lösung wird langsam röther, indem auch die ausgeschiedene Substanz allmählich in Isatin übergeht, welches durch Eindampfen des Filtrats krystallisirt erhalten werden kann.) Durch Auskochen mit Alkohol wird dasselbe fast völlig farblos und zeigt dann die Eigenschaften des reinen Isatyds, welches ganz weiss aus Dioxindol erhältlich ist.

0.1506 g Sbst.: 0.3556 g CO_2, 0.0561 g H_2O. — 0.1652 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{16}H_{12}N_2O_4$.	Ber. C 64.86,	H 4.05,	N 9.46.
	Gef. » 64.40,	» 4.14,	» 9.41.

Die Verbindung wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen; von Dimethylanilin wird sie beim Erhitzen gelöst und krystallisirt in Schuppen aus, die aber wieder gelb gefärbt sind.

[1]) Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bin ich für die Ueberlassung von Material zu Dank verpflichtet.

Weniger brauchbar als Krystallisationsmittel ist siedendes Cumol. Auch einige andere, hoch siedende Substanzen lösen, aber es scheidet sich beim Erkalten nichts aus. Isatyd sintert sehr langsam oberhalb 230° und schmilzt gegen 245° unter Dunkelfärbung und Gasentwickelung. Was die von G. Ciamician und P. Silber [1]) als Hydroisatin bezeichnete Substanz vom Schmp. 217° ist, muss dahingestellt bleiben. Es giebt die Indopheninreaction.

Um die Constitution der Verbindung festzustellen, wurde ihre Synthese durch Combination der Lösungen gleicher Moleküle Isatin und Dioxindol versucht, da nach der Angabe von Wöhler [2]) Chinhydron durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon entsteht. Indess erfolgt die Zusammenlegung der fertig gebildeten Componenten hier nicht so leicht, wodurch die völlige Analogie mit dem Chinhydron nicht vorhanden erscheint, was sich auch aus dem Ungefärbtsein der Verbindung ergiebt. Die Lösung der beiden Substanzen scheidet beim Erkalten wieder Isatin ab, und erst beim längeren Erhitzen im Wasserbade (24 Stunden) ist der Endpunkt der Isatydbildung erreicht.

0.1 g Isatin in 10 g Wasser und 0.1013 g Dioxindol in 1.5 g Wasser gaben 0.149 g Isatyd, und beim 2. Versuche 0.156 g Isatyd.

Im zweiten Falle wurde die Röhre vor dem Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt und mit Kork und Pergament verschlossen. Die Farbe der Flüssigkeit war nach dem Erhitzen erheblich verblasst und das Isatyd krystallisirt abgeschieden, welches in seinen Eigenschaften mit der beschriebenen Substanz identisch war. Für die Zusammensetzung der Verbindung ergiebt sich aus dem Versuche nichts bestimmtes, da auch das Molekularverhältniss 2 Dioxindol auf 1 Isatin für die Menge des gefundenen Isatyds stimmen würde.

Aus dem folgenden Versuche erhellt indessen, dass die Combination dem Verhältniss 1 : 1 entspricht.

0.404 g Isatyd wurden mit wenig Wasser und Alkali gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert; nach 24-stündigem Stehen waren 0.175 g Isatin auskrystallisirt = 87 pCt. der Theorie, auf das Verhältniss 1 : 1 berechnet.

0.384 g Isatyd, in gleicher Weise behandelt, gaben 0.1765 g Isatin = 93 pCt.

Berücksichtigt man die Löslichkeit des Isatins in Wasser, so dürfte die Zusammensetzung der Substanz sichergestellt sein. Exactere analytische Methoden erscheinen bei den Eigenschaften der Verbindung nicht anwendbar.

---

[1]) Diese Berichte 34, 1541 [1901]. [2]) Ann. d. Chem. 51, 153 [1844].

Wird Isatyd in alkoholischer Suspension mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure erhitzt, so tritt nach einiger Zeit Lösung ein, und beim Erkalten krystallisirt allmählich Isatinphenylhydrazon aus.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin tritt ebenfalls Klärung ein; das Reactionsproduct ist indessen nicht einheitlich und enthält unter anderem das später beschriebene Monobenzoyldioxindol. Auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurden mehrere Substanzen erhalten, von denen eine bei 226 – 227° schmilzt.

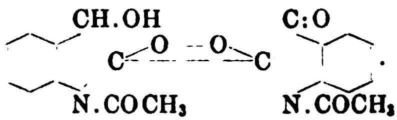
Diacetyl-isatyd.

0.5 g Acetylisatin wurden in 10 g Eisessig gelöst und kalt mit Zinkstaub bis zur Entfärbung geschüttelt; das Filtrat wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt, worauf die Substanz sich langsam ausschied. Sie ist ebenfalls recht schwer löslich, lässt sich am besten aus viel heissem Toluol umkrystallisiren und wird so in kleinen Warzen erhalten, welche gegen 195° sintern und bei 198° unter Dunkelfärbung schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, scheidet sich aber nicht mehr ab, mässig leicht auch in heissem Eisessig und sondert sich daraus beim raschen Umlösen auf Zusatz von Wasser in mikroskopischen Stäbchen ab. Bei grösseren Mengen tritt Zersetzung ein. Die Verbindung zeigt zunächst nur schwach grüne Indopheninreaction, welche allmählich in Blau übergeht.

0.1517 g Sbst.: 10.3 ccm N (17.5°, 733 mm).

$C_{20}H_{16}O_6N_2$. Ber. N 7.37. Gef. N 7.57.

Unter Zugrundelegung der besprochenen Isatydformel ist folgendes Symbol für die Acetylverbindung anzunehmen.



Wird die Substanz mit verdünnter Natronlauge übergossen, so tritt Rothfärbung und allmähliche Lösung ein, wobei die Farbe wieder verblasst. Säuert man jetzt die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure an, so erhält man ein Gemisch mehrerer Verbindungen, aus welchen durch heisses Benzol Acetylisatin ausgezogen werden kann. Aus heissem Wasser scheiden sich ferner kleine, aus einem Gewirr haarförmiger Nadeln bestehende Knollen vom ungefähren Schmp. 180° ab, sowie Isatin, falls die Einwirkung des Alkalis länger gedauert hat.

Dibenzoyl-isatyd.

Die Verbindung ist in genau derselben Weise erhältlich, wie das acetylirte Derivat. Die Substanz ist durch grössere Löslichkeit aus-

gezeichnet und ist leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser. Schmp. 186°.

Dioxindol.

10 g Isatin wurden in 80 g Eisessig warm gelöst und die abgekühlte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkstaub bis zur Entfärbung geschüttelt; es wurden jetzt 10 ccm Wasser zugegeben und auf dem Wasserbade erhitzt. Bei weiterer Zugabe von Zinkstaub und Umschütteln geht das ausgeschiedene Isatyd im Laufe von 2—3 Stdn. allmählich in Lösung. Die nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, heiss mit Schwefelwasserstoff geättigt und das Filtrat vom Schwefelzink im Vacuum bei 50° zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält meist 1—2 g zurückgebildetes Isatyd, wovon das Dioxindol durch Ausziehen mit heissem Alkohol getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird. Grössere Mengen Isatin in einer Operation zu reduciren, ist nicht räthlich, da die Reduction sonst unvermeidlich länger dauert.

0.1741 g Sbst.: 0.4096 g CO_2, 0.071 g H_2O. — 0.1451 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 746 mm).

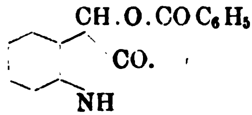
$C_8H_7O_2N$. Ber. C 64.43, H 4.7, N 9.4.
Gef. » 64.16, » 4.53, » 9.34.

Bezüglich des Schmelzpunktes der reinen Substanz ist zu bemerken, dass derselbe nicht scharf ist und gegen 160° mit Sintern beginnt, wo auf gegen 170° farblose Schmelzung eintritt.

Die zerflossene Substanz absorbirt Sauerstoff und wird am oberen Rande oder auch durch die ganze Masse in Folge Bildung von Isatyd fest und zeigt dann den Zersetzungspunkt dieses Körpers.

Dioxindol giebt zunächst keine Indopheninreaction, nach einigem Stehen tritt aber allmählich Blaufärbung ein. Eisenchlorid, ferner auch verdünnte Salzsäure und Bichromat oxydiren beim kurzen Erwärmen auffallender Weise nicht. Die Substanz schmeckt bitter, löst sich nicht in verdünnter Salzsäure, dagegen leicht in concentrirter; die Lösung zieht Sauerstoff an, denn sie wird nach dem Eindunsten im Exsiccator nicht mehr völlig von Wasser aufgenommen und enthält Isatyd. Rein bekommt man das salzsaure Salz beim Verdunsten verdünnter, mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff versetzter Substanzlösungen im Exsiccator. Es ist im trocknen Zustande beständig und schmilzt bei 156°. Die violette Farbenreaction ist beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure nicht und mit alkoholischem Ammoniak je nach der Concentration nur selten bemerkbar. Sie tritt dagegen sehr deutlich auf beim Uebergiessen der Verbindung mit heisser

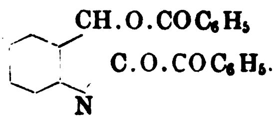
Barytlösung. Das Dioxindol färbt sich dabei zunächst intensiv violet, um erst allmählich in das farblose, schwer lösliche Baryumsalz überzugehen. Durch diese Beobachtung wird es wahrscheinlich, dass die Verbindung ebenso wie Isatin in alkalischer Lösung die tautomere Formel besitzt.

Monobenzoyl-dioxindol, 

0.5 g Dioxindol wurden in der fünffachen Menge Pyridin kalt gelöst und 1 g Benzoylchlorid unter Kühlung zugegeben. Nach mehreren Stunden wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei das Reactionsproduct harzig hinterblieb. Es wurde in Alkohol gelöst und schied sich bei Eiskühlung langsam ab. Beim erneuten Krystallisiren resultirten allmählich gut ausgebildete, farblose Prismen. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aether, sehr leicht in Chloroform und Aceton, schwer in Ligroïn, woraus sie sich in Nadeln absondert. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°. Die Verbindung zeigt weder Eisenchlorid-, noch Indophenin-Reaction, ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, löst sich dagegen langsam in verdünnter Natronlauge, ähnlich wie Isatyd und zeigt violette Reaction mit Barytlösung.

0.1476 g Sbst.: 7.5 ccm N (18.5°, 737 mm).

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. N 5.53. Gef. N 5.67.

Dibenzoyl-dioxindol, 

1 g Dioxindol wurden in 10 g Wasser und 2 g concentrirter Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Benzoylchlorid (3 g) geschüttelt und noch 2 g Natronlauge zugegeben. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die wässrige Schicht abgegossen, mit Wasser nachgewaschen und mit Alkohol behandelt, wobei allmählich Krystallisation erfolgte. Nach Beginn derselben lässt sich durch Erwärmen Beschleunigung erzielen. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in büschelförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 170° unter Gelbfärbung. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton.

0.1618 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{22}H_{15}O_4N$. Ber. N 3.92. Gef. N 4.17.

0.0934 g Sbst. in 25.2 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.058°.
0.1295 » » » 25.2 » » » » » » 0.081°.

Mol.-Gew. Ber. 357. Gef. 320, 317.

Die Verbindung ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, und auch Schwefelsäure löst kaum; sie wird ferner von verdünnter Natronlauge beim Erwärmen nicht gelöst.

Während der Ring des Oxindols sich nur schwierig öffnet, lässt sich Dioxindol ebenso wie Isatin durch heisse verdünnte Natronlauge zu einer Säure aufspalten, die in alkalischer Lösung leicht benzoylirt werden kann, aus Aceton auf Zusatz von Benzol in kleinen Warzen vom Schmp. 221° sich abscheidet und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, schwer löslich ist.

Isatin-phenylhydrazon. Nach mehrstündigem Erhitzen von Dioxindol mit der dreifachen Menge Phenylhydrazin und der sechsfachen Menge Alkohol schieden sich nach dem Erkalten allmählich gelbe Krystalle ab, welche beim Umlösen aus Alkohol in langen, gelben Nadeln erhalten wurden und in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit Isatinphenylhydrazon identisch waren.

II. Synthese (in Gemeinschaft mit Karl Amberger.)

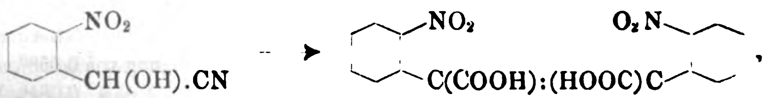
o-Nitro-mandelsäurenitril. 50 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 50 g Wasser übergossen, dann Bisulfitlösung (spec. Gewicht 1.36) unter schwachem Erwärmen auf 35—40° bis zur Lösung zugegeben und zur filtrirten Flüssigkeit weiter Bisulfit zugefügt (im Ganzen 200 g). Beim Abkühlen erstarrt die Masse zum Krystallbrei, welcher unter Kühlung durch Eiswasser mit einer Lösung von 25 g Cyankalium in 50 g Wasser versetzt wird, worauf zunächst klare Auflösung erfolgt, dann Trübung und Abscheidung des krystallisirten Nitrils. Ausbeute 38 g. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt und krystallisirt ferner leicht aus Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in langen Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Aceton und Alkohol. Schmp. 95°.

0.2102 g Sbst.: 0.414 g CO_2, 0.0643 g H_2O. — 0.2075 g Sbst.: 29.3 ccm N (17°, 740 mm).

$C_8H_6O_3N$. Ber. C 53.90, H 3.40, N 15.73.
Gef. » 53.75, » 3.45, » 15.95.

Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe; beim Eingiessen in Wasser nach einiger Zeit entsteht eine rothe Lösung.

Von verdünntem Alkali wird die Substanz ebenfalls aufgenommen; nach einigem Stehen scheidet sich ein harziges Product ab, während aus dem Filtrat Di-*o*-nitrostilbendicarbonsäure gefällt wird:



die aber stark verunreinigt ist und erst nach häufigem Umkrystalli-

siren den Schmelzpunkt der reinen Substanz annimmt. (Die Verbindung wird an anderer Stelle beschrieben.)

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure geht das Nitril in Lösung und wird durch halbstündiges Kochen völlig in die Säure übergeführt, welche beim Verdunsten auf dem Wasserbade krystallisirt (neben Chlorammonium) zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten wird.

Salzsaurer *o*-Nitrophenyl-oxy-acetimidoäthyläther wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte alkoholische Lösung des Nitrils in krystallisirter Form erhalten. Schmp. 133° unter Aufschäumen.

0.1628 g Sbst. 16 ccm N (21°, 745 mm).

Ber. N 10.78. Gef. N 10.95.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und scheidet *o*-Nitromandelsäureäthylester ab.

o-Nitro-mandelsäureäthylester wird auch erhalten durch 6-stündiges Erhitzen der Säure mit der 7-fachen Menge absolutem Alkohol und der zweifachen gesättigter alkoholischer Salzsäure unter Rückfluss. Die schwach röthliche Flüssigkeit wird von überschüssigem Alkohol durch Abdunsten befreit und mit Wasser und Sodalösung bis zur alkalischen Reaction versetzt. Beim Stehen in der Kälte erfolgt nach einiger Zeit Krystallisation. Durch Aufnehmen in Aether und Zusatz von Ligroïn wird der Ester in farblosen, langen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten. Schmp. 49—50°.

0.238 g Sbst.: 13.9 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{10}H_{11}O_5N$. Ber. N 16.22. Gef. N 16.36.

Die Substanz ist leicht löslich mit Ausnahme von Ligroïn; von concentrirter Schwefelsäure wird sie farblos aufgenommen. Die Reduction der Verbindung lieferte kein befriedigendes Resultat, da stets ein öliges, gelb gefärbtes Product erhalten wurde, welches anscheinend aus einem Gemenge von Amidoverbindung und deren Condensationsproducten bestand.

Zur Reduction der *o*-Nitro-mandelsäure wurde dieselbe in der sechsfachen Menge 34-procentiger Essigsäure gelöst und langsam Zinkstaub eingetragen. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat im Vacuum bei 50° zur Trockne verdampft. Durch Extrahiren mit Alkohol oder auch sehr viel Benzol lässt sich Dioxindol krystallisirt erhalten. Dasselbe erwies sich mit dem aus Isatin dargestellten Präparat identisch. Speciell wurde die Löslichkeit beider Substanzen verglichen, welche indessen wegen unvermeidlicher Oxydation keine absolut identischen und genauen Zahlen lieferte. Bei 25° löste sich das synthe-

tische Dioxindol in 47.2 Theilen, das andere in 48.6 Theilen Wasser. Verunreinigungen setzen die Löslichkeit des Productes stark herauf.

0.1301 g Sbst.: 0.303 g CO_2, 0.0584 g H_2O. — 0.090 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 744 mm).

$C_8H_7O_2N$. Ber. C 64.43, H 4.70, N 9.4.
Gef. » 63.52, » 4.98, » 9.7.

Die Reduction der *o*-Nitromandelsäure mit salzsaurer Zinnchlorürlösung lieferte dasselbe Ergebniss, indem die entzinnte Lösung die Reactionen des salzsauren Dioxindols zeigte, resp. nach dem Eindampfen die eines Gemenges mit Isatyd.

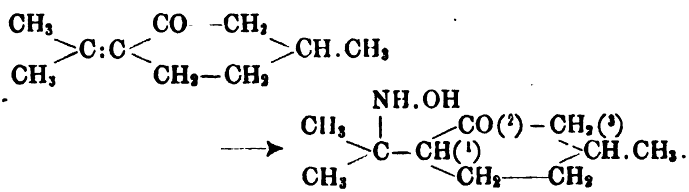
---

146. F. W. Semmler: Ueber Anhydro-Hydroxylamine ungesättigter Ketone.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Lässt man auf α-β-ungesättigte, cyclische Ketone Hydroxylamin einwirken, so lagert sich dasselbe unter gewissen Bedingungen an die doppelte Bindung an; so entsteht aus dem Pulegon das Pulegon-Hydroxylamin.

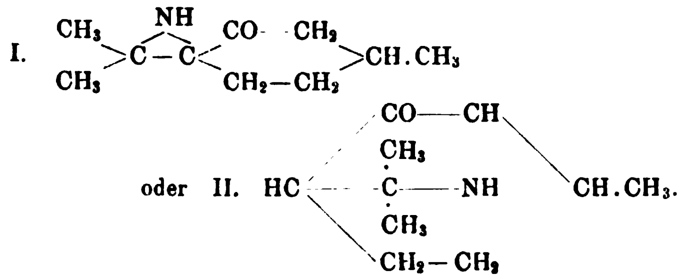


Die Constitution des Pulegons, $C_{10}H_{16}O$, wurde von mir im Jahre 1892[1]) bewiesen; das Pulegon-Hydroxylamin wurde zuerst von Beckmann und Pleissner[2]) erhalten; seine Constitution, wie sie oben von mir angegeben wurde, ist von Harries[3]) und seinen Schülern aufgeklärt worden. Danach giebt die Hydroxylaminverbindung durch Oxydation eine wahre Nitrosoverbindung. Nach Beckmann sowohl, als auch nach Harries lässt sich das Hydroxylamin mehr oder weniger leicht wieder abspalten unter theilweiser Regenerirung von Pulegon. Ich stellte mir die Aufgabe, unter Acylirung der Hydroxylgruppe des Hydroxylaminrestes event. Wasser abzuspalten unter neuem Ringschluss zwischen der Imidogruppe und einem Kohlenstoffatom; eine solche Reaction erschien um so aussichtsvoller, als hinzukommt,

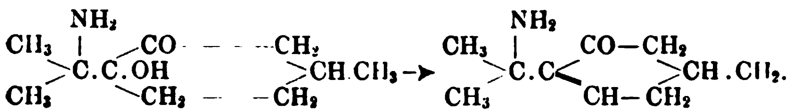
---

[1]) Diese Berichte 25, 3515 [1892]. [2]) Ann. d. Chem. 262, 1.
[3]) Diese Berichte 32, 3357 [1899].

dass in dem Molekül Wasserstoffatome vorhanden sind, welche durch die benachbarte Carbonylgruppe äusserst »beweglich« gemacht sind, einerseits das Wasserstoffatom, welches an C_1 gebunden ist, oder die beiden Methylenwasserstoffatome des Kohlenstoffatoms ([3]). Ausgeschlossen ist aber drittens nicht, dass event. noch andere Wasserstoffatome reagiren. Event. konnten bei der Wasserabspaltung ganz besonders folgende beiden Configurationen entstehen:



Formel II stellt ein bicyclisches System dar, wie wir es im Tropin, Granatonin etc. mut. mutandis annehmen Formel I würde bei der Einwirkung von Säuren sehr leicht den Dreiring wieder aufsprengen, während wir durch concentrirte Säuren die neue Verbindung herstellen. Ausgeschlossen ist aber auch nicht, dass zuerst Formel I entstehen kann und alsdann durch Aufsprengung des Dreirings noch ein Ketoalkohol auftritt, welcher durch die concentrirten Säuren Wasser abspaltet und in ein ungesättigtes Keton übergeht:



Dieses Letztere wäre ein Amino-Menthenon. Auf die anderen Möglichkeiten der Wasserabspaltung soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden. Es konnte demnach ein gesättigtes Keto Imin oder ein ungesättigtes Keto-Amin vorliegen.

α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin, $C_{10}H_{17}NO$.

Ca. 7 g Pulegonhydroxylamin löst man in concentrirten Säuren auf und erwärmt bis auf 50—100° je nach der Concentration der Säuren; alsdann giesst man in kaltes Wasser und zieht sauer mit Aether aus, um ev. indifferente Producte zu entfernen. Die saure, wässrige Lösung wird nunmehr alkalisch gemacht und abermals ausgeäthert; der Aether hinterlässt nach dem Absieden ein hellgelbes Oel von stark basischem Geruch, welcher an die Nicotinbasen erinnert. Das Oel wurde im Vacuum fractionirt, da es sich bei gewöhnlichem Druck

während der Destillation zersetzt; der Siedepunkt liegt unter 20 mm Druck bei ca. 100—120°; das Destillat ist aber nicht ganz rein, da es jetzt wiederum indifferente Producte enthält, herrührend von der Zersetzung unveränderten Pulegon-Hydroxylamins. Um die basischen Producte davon zu befreien, wurde das Destillat mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und ausgeäthert. Die saure Lösung wurde abermals alkalisch gemacht und ausgeäthert. Dieser Aether hinterlässt nunmehr ein basisches Product, welches aber aus mehreren Basen besteht; denn versucht man, im Vacuum zu fractioniren, so geht unter 10 mm Druck zuerst ein fester Bestandtheil bei ca. 70° über, alsdann steigt das Thermometer, bis es bei 93° stehen bleibt, und dann alles übergeht. Bei weiterer Trennung erwies sich nach vielen mühsamen Versuchen das Pikrat als das beste Trennungsmittel. Die gesammte Basenmenge, welche aus der schwefelsauren Lösung gewonnen wurde, löst man abermals in Aether und setzt auf etwa 5 g Basengemenge ca. 7 g Pikrinsäure, gelöst in 90 g Aether, hinzu; alsbald entsteht ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, welcher das Pikrat einer Base $C_{10}H_{17}NO$ darstellt. Dieses Pikrat wurde in der üblichen Weise mit Alkalien oder Ammoniak versetzt, die Base mit Aether ausgezogen, Letzterer abdestillirt, und nunmehr im Vacuum der Rückstand destillirt. Sdp.$_8$ bei 91°; die Base destillirt bei dieser Temperatur vom ersten bis zum letzten Tropfen als fast farbloses Oel über von eigenthümlichem, an die Nicotinbasen und Salbei erinnerndem Geruch. $d_{20} = 0.9731$; $n_D = 1.4757$.

0.1153 g Sbst.: 0.3017 g CO_2, 0.1073 g H_2O. — 0.1890 g Sbst.: 13.4 ccm N (14°, 760 mm).

$C_{10}H_{17}NO$.	Ber.	C 71.86,	H 10.18,	N 8.38.
	Gef.	» 71.98,	» 10.35,	» 8.34.

Aus den Beobachtungen für d und n_D berechnet sich das Molekularbrechungsvermögen von 48.38; ein Keto-Imin $C_{10}H_{17}NO$ ohne doppelte Bindung würde verlangen 47.86, dagegen ein Keto-Amin $C_{10}H_{17}NO$ mit einer doppelten Bindung 49.41; hiernach würde also unzweifelhaft ein bicyclisches System vorliegen. Hiermit würde auch der niedrige Siedepunkt übereinstimmen. Vor allen Dingen kam es zunächst darauf an, die chemische Natur der Base nachzuweisen, ob ein Keton, Alkohol oder Oxyd vorliegt, ebenso ob eine primäre, secundäre oder tertiäre Base vorhanden ist.

Die Verbindung $C_{10}H_{17}NO$ ist zunächst eine schwache Base; sie löst sich nicht ganz leicht in Wasser; auffallend ist die bedeutend grössere Löslichkeit in kaltem Wasser als in wärmerem. Schon die Handwärme genügt, um eine kalt gesättigte Lösung sofort zu trüben; diese Eigenschaft hat sie mit dem Coniïn und anderen cyclischen Basen gemeinsam. Fügt man Salzsäure zur Base, so reagirt die Lösung schon bedeutend früher sauer, als die berechnete Menge HCl hinzugefügt ist.

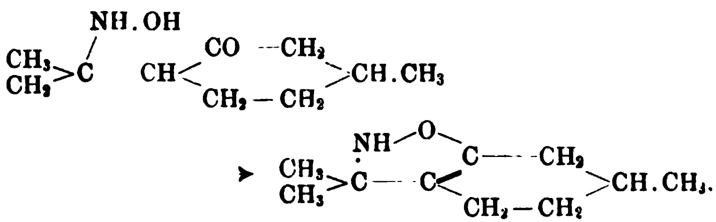
Mit dieser schwach basischen Eigenschaft des Körpers $C_{10}H_{17}NO$ stimmt auch überein, dass beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung sofort ein schöner Niederschlag entsteht, welcher, an die Luft gebracht, sich aber sofort zersetzt, sodass es bisher nicht gelungen ist, von dem salzsauren Salz einen gut übereinstimmenden Schmelzpunkt zu erhalten. Mit der schwach basischen Natur stimmt ferner überein, dass die Base in absolutem Aether kein Carbamat giebt. Im übrigen *giebt die Base fast sämmtliche Alkaloïdreactionen*; besonders geben Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure, ebenso Jodjodkalium und Quecksilberkaliumjodid mit den geringsten Mengen schwer lösliche Niederschläge. *Fehling*'sche Lösung wird selbst beim Kochen nur wenig reducirt, dagegen giebt Silberlösung, genau wie beim Tropinon und Nor-Tropinon, besonders beim Erwärmen einen sehr schönen Silberspiegel.

Gegen Alkalien sowohl als auch gegen Säuren erweist sich die Base als ziemlich beständig; Kaliumpermanganat wirkt erst ganz allmählich ein, ebenso wie auf das Nor-Tropinon.

Die Base ist optisch-activ; sie dreht bei 100 mm Säulenlänge 37° 10' rechts, während das Pulegon-Hydroxylamin in 20-procentiger, alkoholischer Lösung 7° links dreht; und das Pulegon selbst ca. 23° rechts dreht.

Oxim, $C_{10}H_{17}N:N.OH$.

A priori konnte die Wasserabspaltung aus dem Hydroxylaminderivat, wie oben dargelegt, verschiedentlich vor sich gehen; unter anderem konnte auch die Ketogruppe daran theilnehmen und ein Oxazol[1]) entstehen:



Deshalb nahm ich vor allen Dingen darauf Bedacht, die Ketogruppe festzulegen; nach den verschiedensten mühevollsten Versuchen gelang es auf folgende Weise am besten, zum Oxim zu gelangen.

3 g Base werden mit etwas Wasser geschüttelt, dann ein geringer Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin + Natriumbicarbonat in Wasser gelöst zugesetzt; um alle Base in Lösung zu bringen, fügt man etwas Alkohol hin-

[1]) Vergl. *Wieland*, Ann. d. Chem. 329, 248.

zu. Am besten lässt man nunmehr 48 Stunden bei ca. 50° stehen, verjagt den Alkohol durch etwas Eindampfen und setzt nunmehr calcinirte Soda hinzu, bis die ersten Krystalle des Oxims sich auszuscheiden beginnen. Hört man jetzt mit dem weiteren Zusatz von Soda sofort auf und lässt in der Kälte stehen, so hat sich nach ca. 3—4 Stunden fast das ganze Oxim ausgeschieden. Man saugt ab, streicht auf Thonteller und krystallisirt aus Benzol um.

0.1593 g Sbst.: 23 ccm N (20°, 750 mm). — 0.0647 g Sbst.: 0.1571 g CO_2, 0.0584 g H_2O.

$C_{10}H_{17}N:N.OH$. Ber. C 65.94, H 9.89, N 15.38.
Gef. » 66.22, » 10.03, » 16.24.

Das Oxim schmilzt bei 181°, löst sich in Säuren wie Alkalien, in Letzteren allerdings schwerer.

Semicarbazon, $C_{10}H_{17}N:N.NH.CO.NH_2$.

Zur weiteren Stütze der Ketonnatur der Base wurde die Reactionsfähigkeit mit Semicarbazid versucht; auch hier führten erst viele vergebliche Versuche zum Ziel. Das Semicarbazon, dessen Gewinnung nachstehend beschrieben ist, schmilzt bei 153—154°.

ca. 3 g Base werden mit der gleichen Menge Wasser gut durchgeschüttelt, dann etwas mehr als die berechnete Menge salzsaures Semicarbazid + Natriumacetat, ebenfalls in Wasser gelöst, hinzugesetzt; um die Base in Lösung zu bringen, fügt man etwas Alkohol hinzu und lässt ca. 48 Stunden wiederum bei ca. 50° stehen; nunmehr verjagt man den Alkohol auf dem Wasserbade und dampft etwa auf die Hälfte ein. Lässt man alsdann ruhig in der Kälte stehen, so krystallisirt das Semicarbazon in prachtvollen Blättchen aus, sodass die ganze Flüssigkeit damit durchsetzt ist. Man saugt ab, streicht auf Thonteller und krystallisirt aus Benzol, in welchem das Semicarbazon sehr schwer löslich ist, um. Aus der Mutterlauge lässt sich noch Semicarbazon gewinnen.

0.0842 g Sbst.: 18.0 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{11}H_{20}N_4O$. Ber. N 25.00. Gef. N 24.31.

Nachdem nunmehr zweifellos die Ketonnatur der Base $C_{10}H_{17}NO$ nachgewiesen ist durch Darstellung des normalen Oxims und Semicarbazons, ging ich zunächst an die Festlegung der Natur des Körpers als Amin- oder Imin-Base.

Benzolsulfonyl-Base, $C_6H_5SO_2.C_{10}H_{16}NO$.

Lässt man auf die in Wasser gelöste Base, zu welcher überschüssige Kalilauge gesetzt ist, Benzolsulfochlorid gleichfalls im Ueberschuss einwirken, so erwärmt sich das Ganze, und fast momentan findet Ausscheidung eines alsbald hart krystallinisch erstarrenden Derivates statt; man schüttele jedoch gut durch, bis der Geruch nach Benzolsulfochlorid vollkommen verschwunden ist. Man saugt ab, wäscht

nach, streicht auf Thonteller und krystallisirt aus Aether um. Schmp. 120°.

0.1408 g Sbst.: 0.1078 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{21}NSO_3$. Ber. S 10.42. Gef. S 10.51.

Diese Benzolsulfo-Verbindung löst sich nicht in Alkalien; auch konnte bisher Löslichkeit in concentrirten Alkalien nicht beobachtet werden; daraus kann man folgern, dass ursprünglich eine Imidbase vorliegt, um so mehr, als von Hause aus die fragliche Base schwach ist, also die Bedenken, welche man nach Duden[1]) gegen die Verwendbarkeit des Benzolsulfochlorids als Reagens haben könnte, wegfallen; wäre nämlich die schwache Base primär, so müsste sich die entstehende Benzolsulfo-Verbindung leicht in Alkali lösen, was aber nicht beobachtet werden konnte.

Eine Nitroso-Verbindung darzustellen, gelang bisher nicht, da es äusserst schwierig ist, genaue Mengen Salzsäure hinzuzufügen, da ein salzsaures Salz sich, wie oben angegeben wurde, in reinem Zustande nicht gewinnen lässt. Ein Ueberschuss von Salzsäure spaltet sofort einen Ring auf, und es entsteht ein Körper $C_{10}H_{16}O$ nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{17}NO = C_{10}H_{16}O + NOH;$$

es entweicht N_2O. Wie leicht aber der eine Ring aufgeht, werden wir auch bei der Reduction erkennen.

Methyl-Base, $C_{10}H_{16}(CH_3)NO$.

Methyljodid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur erst allmählich ein; das Gemenge erwärmt sich nach einiger Zeit, und plötzlich tritt stürmische Einwirkung ein unter Sieden des überschüssigen Methyljodids. Die Reaction lässt sich mildern durch Verdünnen der Lösung mit Methylalkohol. Giesst man das Ganze in Wasser, äthert aus und macht die wässrige Lösung alkalisch, so erhält man nunmehr eine Base von folgenden Eigenschaften.

$Sdp._9$ 102—104°; $D^{20} = 0.968$; $n_D = 1.480$.

0.2375 g Sbst.: 0.6385 g CO_2, 0.2285 g H_2O.

$C_{11}H_{19}NO$. Ber. C 72.93, H 10.49.
Gef. » 73.28, » 10.69.

Diese Base giebt ein Pikrinsalz, welches bei 170° schmilzt. Weiteres Jodmethyl konnte mit der methylirten Base bisher nicht in Reaction gebracht werden; es entsteht ein schlecht rein zu erhaltendes Jodmethylat.

---

[1]) Diese Berichte 33, 478 [1900]; vergl. dagegen Marckwald, diese Berichte 32, 3512 [1899], sowie Willstätter: »Ueber Benzolsulfamide primärer Basen« diese Berichte 33, 557 [1900].

Alle Reactionen scheinen mir dafür zu sprechen, dass wir in der Base eine gesättigte Keto-Iminbase haben, welche vermöge des eventuell vorhandenen Pyrrolidon- oder Drei-Ringes eigenthümliche Reactionen zeigt, die besonders bei der Reduction zu Tage treten. Die Reduction wurde zunächst mit Alkohol und Natrium ausgeführt.

Tetrahydro-Base, $C_{10}H_{21}NO$.

10 g Base $C_{10}H_{17}NO$ wurden in ca. 200 ccm Alkohol gelöst und hierzu allmählich 25 g metallisches Natrium gesetzt; eventuell fügt man zum Schluss der Reaction noch Alkohol hinzu, um ausgeschiedenes Alkoholat wiederum zu lösen. Danach treibt man den Alkohol mit Wasserdämpfen ab; den Rückstand äthert man aus.

Sdp.$_{18}$ 134—135°; d = 0.9646; n_D = 1.4815.

Molekular-Refr. $C_{10}H_{21}NO$. Ber. 51.0. Gef. 50.61.

0.1032 g Sbst.: 0.266 g CO_2, 0.1127 g H_2O.

$C_{10}H_{21}NO$.	Ber.	C 70.18,	H 12.28,	N 8.18.
$C_{10}H_{19}NO$.	»	» 71.11,	» 11.24.	
	Gef.	» 70.31,	» 12.14.	

Danach scheint die Base $C_{10}H_{17}NO$ glatt 4 Wasserstoffatome aufgenommen zu haben und das Reactionsproduct nur wenig Base $C_{10}H_{19}NO$ zu enthalten. Dieses merkwürdige Verhalten deutet eigentlich darauf hin, dass man in $C_{10}H_{17}NO$, also in der ursprünglichen Base eventuell eine doppelte Bindung benachbart der Carbonylgruppe hätte, aber dagegen sprechen Iminreaction, Molekularrefraction und der niedrige Siedepunkt; wir werden nachher sehen, dass die dem eigentlichen Aminomenthenon zugehörige Base unter 9 mm Druck bei 98—100° siedet, also ca. 8° niedriger als die α-Base, was gegen jede Erfahrung spricht.

Die Base $C_{10}H_{21}NO$, ein Alkamin, giebt nun kein schwer lösliches Pikrat, dagegen giebt sie ein Carbamat, erhalten durch Einleiten von trockner Kohlensäure in die absolut-ätherische Lösung des Alkamins.

Es wurde versucht, nach Willstätter (diese Berichte 33, 1170 [1900]) mit Jodwasserstoff und Zinkstaub zu reduciren; 6 g Base $C_{10}H_{17}NO$ wurden mit Jodwasserstoff und Zinkstaub bei 50° behandelt. Es resultirt eine Base, welche unter 11 mm Druck bei 106° siedet.

d_{20} = 0.952; n_D = 41° 30′ = 1.4727.

$C_{10}H_{19}NO$.	Ber.	C 71.04,	H 11.24.
	Gef.	» 71.31,	» 11.42.

Der Analyse nach sind nur 2 Atome Wasserstoff aufgenommen; der Körper kann aber ein Keto-Amin und braucht kein Alkohol-Imin zu sein; er polarisirt 5° links; wir haben demnach eine Umkehr der Drehung.

Der Thiobarnstoff schmilzt bei 201°, also sehr ähnlich wie der Thioharnstoff des Pulegonamins[1]), welcher bei 198° schmilzt. Die Untersuchung wird fortgesetzt über diese Reduction und eine eventuelle Identität.

Von weiteren Derivaten der Base $C_{10}H_{17}NO$ wurden folgende dargestellt.

Thioharnstoff, $CS<^{N(C_{10}H_{16}O)}_{NH.C_6H_5}$.

1.5 g Base $C_{10}H_{17}NO$ wurden mit 1.2 g Phenylsenföl in Benzol gelöst; man lässt 2 Tage im Eisschrank stehen; das Ganze erstarrt zum Krystallbrei; man krystallisirt aus Benzol um; Schmp. 134°.

0.1180 g Sbst.: 0.0916 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{22}N_2OS$. Ber. S 10.59. Gef. S 10.64.

α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin-Pikrat.

Das Pikrat bereitet man am besten, indem man Base und Pikrinsäure in Aether löst; es fällt beim Zusammengiessen sofort aus; Schmp. 152°.

Aus den vorhergehend angegebenen Reactionen geht hervor, dass sich aus dem Hydroxylaminproduct[2]) eines Ketons Wasser abspalten lässt; es entsteht dabei, neben verschiedenen anderen Basen, eine Base, welche ein bicyclisches System zu enthalten scheint. Weitere Untersuchungen werden zeigen, wieweit diese Basen natürlich vorkommenden ähnlich sind oder nicht, und werden ferner zeigen, dass bei der Abspaltung von Wasser ganz verschiedene Systeme nebeneinander entstehen, von welchen das soeben beschriebene α-Anhydro-Pulegonhydroxylamin $C_{10}H_{17}NO$ nur einen Typus darstellt.

Greifswald im Februar 1904.

---

147. St. v. Kostanecki und A. Ottmann: Synthese des 2.3'-Dioxy-flavonols.

(Eingegangen am 29. Februar 1904.)

Im Anschluss an die vor kurzem[3]) eingesandte Mittheilung von Kostanecki und Stoppani haben wir die Darstellung des 2.3'-Dioxyflavonols unternommen, um seine tinctoriellen Eigenschaften mit denjenigen des 2.2'- und des 2.4'-Dioxyflavonols zu vergleichen. Es

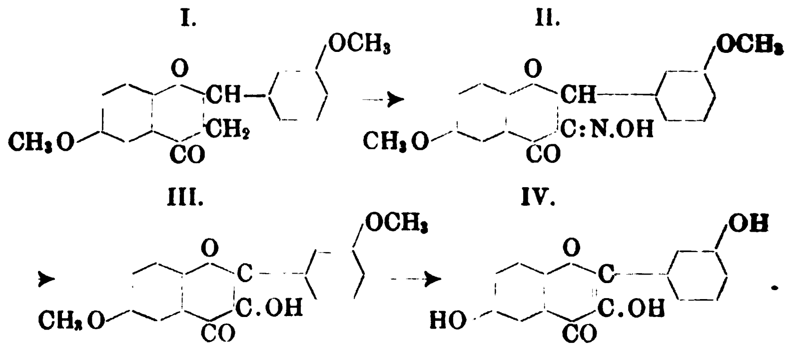
[1]) Vergl. Ann. d. Chem. 262, 00.

[2]) Für die Reaction ist der Patentschutz nachgesucht worden.

[3]) vgl. S. 781 dieses Heftes.

liess sich nach der von Kostanecki und Lampe angegebenen Methode ohne Schwierigkeiten erhalten.

Durch Paarung des *m*-Methoxybenzaldehyds mit Chinacetophenonmonomethyläther erhielten wir das 2.3'-Dimethoxyflavanon (I), welches beim Nitrosiren in das Isonitroso-2.3'-dimethoxy-flavanon (II) überging. Die letztere Verbindung lieferte beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydroxylamin das 2.3'-Dimethoxyflavonol (III), das sich durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vollständig entmethyliren liess und das 2.3'-Dioxyflavonol (IV) ergab:



2.3'-Dimethoxy-flavanon (Formel I).

Zu einer Lösung von 5 g Chinacetophenon-monomethyläther und 3.8 g *m*-Methoxybenzaldehyd in 40 g Alkohol setzt man 10 g heisser, 50-procentiger Natronlauge hinzu. Die nach einigem Schütteln festgewordene Masse versetzt man mit Wasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag mehrmals aus Alkohol um.

Das 2.3'-Dimethoxyflavanon krystallisirt in weissen Täfelchen, welche bei 104° schmelzen. Seine alkoholische Lösung fluorescirt bläulich. Beim Eintragen in concentrirte Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe auf.

$C_{17}H_{16}O_4$. Ber. C 71.83, H 5.63.
Gef. » 71.66, » 5.85.

Isonitroso-2.3'-dimethoxy-flavanon (Formel II).

Durch Versetzen einer auf 55° erwärmten alkoholischen Lösung von 2.3'-Dimethoxyflavanon (2 g) mit Amylnitrit (4 g) und starker Salzsäure (30 ccm) erhält man das Isonitroso-2.3'-dimethoxy-flavanon, das aus verdünntem Alkohol in gelben Nadeln krystallisirt.

$C_{17}H_{15}NO_5$. Ber. N 4.47. Gef. N 4.53.

Es schmilzt unter Zersetzung bei 153—154° und färbt einige von den Scheurer'schen Beizen an, indem auf Kobaltbeize rothe, auf Uran-, Cadmium- und Blei-Beizen gelbe Färbungen entstehen. Offenbar ist die letztere Eigenschaft auf die Anwesenheit der tinctogenen Gruppe $\begin{matrix}\mathrm{C:N.OH}\\ \cdot\\ \mathrm{C:O}\end{matrix}$ zurückzuführen, derselben Atompruppirung, welche in den *o*-Nitrosophenolen vorhanden ist[1]).

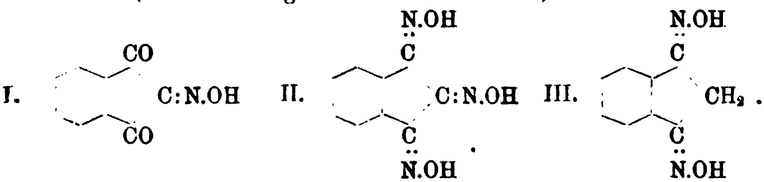
2.3'-Dimethoxyflavonol (Formel III).

Löst man das Isonitroso-2.3'-dimethoxy-flavanon in Eisessig auf, setzt 10-procentige Schwefelsäure hinzu und erhitzt diese Lösung bis zum Kochen, so scheidet sich das 2.3'-Dimethoxyflavonol als dickes Oel ab, welches beim Erkalten zu einer gelb gefärbten Krystallmasse eistarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol erhält man hellgelbe, prismatische Nadeln, die bei 144° schmelzen und von con-

---

[1]) Mittels der Scheurer'schen Beizstreifen kann man auch bei solchen Verbindungen, welche die Atomgruppirung $\begin{matrix}\mathrm{C:N.OH}\\ \cdot\\ \mathrm{C:O}\end{matrix}$ nicht in einem Ringe, sondern in einer Seitenkette enthalten, die Fähigkeit, gebeizte Baumwolle anzufärben, sehr schön verfolgen. Das Isonitroso-Acetophenon, $C_6H_5.CO.CH:N.OH$, färbt z. B. die Kobaltbeize gelb an.

Wir haben ferner die isomeren Benzildioxime, welche die streptostatische Atomgruppirung $\begin{matrix}\mathrm{C:N.OH}\\ \cdot\\ \mathrm{C:N.OH}\end{matrix}$ enthalten, auf ihr Verhalten gegenüber den Scheurer'schen Streifen geprüft. Mit β-Benzildioxim haben wir keine Färbungen erhalten, das α-Benzildioxim hingegen färbt die Nickelbeize, allerdings schwach, jedoch unverkennbar an, indem blassrothe Färbungen entstehen. Schliesslich sei erwähnt, dass das Isonitroso-Indandion (I) und das Isonitroso-Indandiondioxim (II), Verbindungen, welche die in Rede stehenden tinctogenen Gruppen enthalten, im Gegensatz zu dem Indandiondioxim (III) einige von den Scheurer'schen Beizen, namentlich die Kobalt- und die Uran-Beize (die Verbindung II auch die Nickelbeize) anfärben.



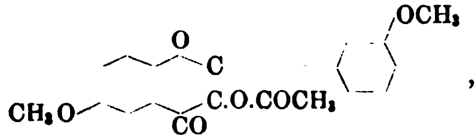
Diese Versuche zeigen von neuem, dass die Eigenschaft der Farbstoffe, gebeizte Baumwolle anzufärben, nicht nur auf die Orthostellung gewisser Gruppen im Benzolkerne, sondern auf die Anwesenheit von Atomgruppirungen, welche der Eine von uns als tinctogene Gruppen zusammengestellt hat (diese Berichte 22, 1351 [1889]), zurückgeführt werden kann.

centrirter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe aufgenommen werden. In verdünnter Natronlauge ist das 2.3'-Dimethoxyflavonol unlöslich; beim Erwärmen entsteht ein intensiv gelb gefärbtes, schwer lösliches Natriumsalz. Es färbt Thonerdebeize hellgelb an.

$C_{17}H_{14}O_5$. Ber. C 68.45, H 4.69.
Gef. » 68.25, » 4.87.

Das

Acetyl-2.3'-dimethoxy-flavonol,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, länglichen Blättchen, die bei 134° schmelzen.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.70.
Gef. » 66.94, » 4.79.

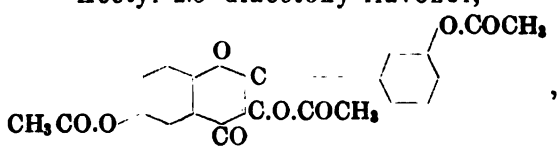
2.3'-Dioxy-flavonol (Formel IV).

Durch mehrstündiges Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure lässt sich das 2.3'-Dimethoxyflavonol vollständig entmethyliren und liefert das 2.3'-Dioxyflavonol, welches in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und beim Einengen der alkoholischen Lösung in hellgelben Nädelchen krystallisirt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 300°, ist in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe löslich und färbt die Thonerdebeize hellgelb, Eisenbeize schwach braun an. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Dimethyläther.

$C_{15}H_{10}O_3$. Ber. C 66.66, H 3.70.
Gef. » 66.68, » 2.89.

Das

Acetyl-2.3'-diacetoxy-flavonol,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln, die bei 126—127° schmelzen.

$C_{21}H_{18}O_8$. Ber. C 63.63, H 4.04.
Gef. » 63.47, » 4.21.

Bern, Universitätslaboratorium.

148. L. M. Dennis und W. C. Geer: Das Atomgewicht des Indiums.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. Februar 1904.)

Die vor kurzem von A. Thiel[1]) veröffentlichte vorläufige Mittheilung über das Atomgewicht und einige neue Derivate des Indiums veranlasst uns, im Folgenden die Resultate unserer schon vor einigen Monaten begonnenen, bisher aber noch nicht abgeschlossenen Versuche über den gleichen Gegenstand bekannt zu geben.

Zu unseren Versuchen wurde das käufliche metallische Indium des Handels benutzt. Die Reinigung des für die zur Zeit im Gange befindlichen Atomgewichtsbestimmungen erforderlichen Materials wurde auf verschiedenen Wegen versucht, wobei die folgenden Beobachtungen gemacht wurden.

Eisen kann von Indium getrennt werden durch Zufügen von Rhodankalium zu der schwach sauren Chloridlösung der beiden Metalle und Ausschütteln des Ferrisulfocyanids mit Aether. Das Eisen lässt sich auf diesem Wege vollständig entfernen, doch gehen gleichzeitig Spuren von Indium in den Aether über.

Wasserfreies Eisen- und Aluminium-Chlorid geben in alkoholischer Lösung mit Pyridin keinen Niederschlag, während wasserfreies Indiumchlorid unter den gleichen Bedingungen eine schwere, weisse Fällung entstehen lässt. Dieser Niederschlag wird nur von einem ziemlich erheblichen Ueberschuss von Pyridin wieder aufgenommen und ist auch in absolutem Alkohol, sowie in Aether schwer löslich. Von Wasser wird er in flockiges Indiumhydroxyd umgewandelt. Letztere Reaction lässt sich durch Erwärmen beschleunigen. Als käufliches Indium in Salzsäure gelöst, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Pyridin gefällt wurde, entstand ein Niederschlag, der sich durch die Rhodankalium-Probe als frei von Eisen erwies, während die Lösung, aus welcher das Indium abgeschieden worden war, eine starke Eisenreaction erkennen liess.

Eine wässrige Lösung von Hydroxylamin fällt gelatinöses Indiumhydroxyd; bei Gegenwart von Hydroxylaminchlorhydrat entsteht jedoch kein Niederschlag.

Das gewöhnliche gelbe Indiumoxyd wird von trocknem Ammoniakgas bei Temperaturen zwischen 200° und 300° reducirt; gleichzeitig tritt jedoch, wie auch schon Thiel beobachtet hat, in gewissem Grade Verflüchtigung ein.

---

[1]) Diese Berichte 37, 175 [1904].

Wasserfreies Indiumchlorid liefert beim Verdampfen in einem Strom von trocknem Ammoniak ein weisses, krystallinisches, flüchtiges Additionsproduct.

Metallisches Indium lässt sich auf elektrolytischem Wege bei Gegenwart von Pyridin, Hydroxylamin oder Ameisensäure aus den Lösungen des Chlorids oder Nitrats leicht fällen; aus Lösungen, welche Oxalsäure oder oxalsaure Salze enthalten, ist diese Abscheidung jedoch keine zufriedenstellende. Die aus acetathaltigen Flüssigkeiten gewonnenen Niederschläge sind in der Farbe ziemlich grau und neigen dazu, schwammig auszufallen. Aus einer Pyridin enthaltenden Lösung seines Chlorids scheidet sich das metallische Indium auf der Kathode als glänzender, weisslicher, compacter Ueberzug ab. Dieser gab beim Lösen in Salzsäure keine Eisenreaction, selbst wenn Eisen in der ursprünglichen Lösung, die zur Elektrolyse benutzt wurde, vorhanden war. Aus Hydroxylamin und Hydroxylaminchlorhydrat in geringem Ueberschuss enthaltenden Indiumlösungen wurde ebenfalls eine glänzende, feste Abscheidung erzielt.

Die besten Resultate erhält man jedoch unter den folgenden Bedingungen:

Gelbes Indiumoxyd wird auf dem Wasserbade in 6-fach normaler Schwefelsäure gelöst, wobei man einen Ueberschuss der Säure sorgfältig vermeidet. Zu dieser Lösung giebt man 25 ccm Ameisensäure der Dichte 1.20, sowie 5 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0.908 und verdünnt das Ganze auf 200 ccm. Die Dichte des verwendeten Stromes variirte zwischen $N. D._{100} = 9 - 12$ Amp.; die Menge des ausgefällten Metalles schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 0.2 und 1.5 g. Das Indium gelangte auf einer rotirenden Kathode, einer Classen'schen Schale oder auch auf kleinen Platinstreifen zur Abscheidung. Alle diese Verfahren gaben gleich gute Resultate. Unter Benutzung der oben erwähnten Lösung bildete sich kein Platinmohr, und auch die Kathoden erschienen nach dem Ablösen des Niederschlages völlig glänzend. Unter dem Mikroskop erwies sich die Abscheidung als glänzend, compact und mikrokrystallinisch. Die Luft ist augenscheinlich ohne Einwirkung auf sie. Die Platinkathode wurde im Verlauf der Elektrolyse nicht angegriffen, sobald die Lösung Ameisensäure enthielt; fehlte diese Säure jedoch im Elektrolyten, so entstanden sehr kleine Mengen Platinschwarz, so oft eine Lösung des Chlorides elektrolysirt wurde.

Indiumnitrat krystallisirt aus seinen wässerigen Lösungen bei Gegenwart von Ammoniumnitrat aus, und zwar in Gestalt eines weissen, sehr schönen Ammonium-Indium-Doppelnitrats.

Cornell-University, Februar 1904.

149. A. Steindorff: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf trisubstituirte Harnstoffe.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 1. März 1904.)

Analog der längst bekannten, von Wallach zuerst aufgeklärten Bildung von Imidchloriden aus monoalkylirten Säureamiden und Phosphorpentachlorid:

$$R.CO.NH.R + PCl_5 = R.CCl_2.NH.R + POCl_3,$$
$$R.CCl_2.NH.R = R.CCl{:}N.R + HCl,$$

liess sich voraussehen, dass Körper mit derselben Gruppirung, .CCl:N.R, entstehen würden, wenn man als Ausgangsmaterial dreifach substituirte Harnstoffe verwenden würde:

$$R_2N.CO.NH.R \longrightarrow R_2N.CCl{:}N.R,$$

und dass die grosse Reactionsfähigkeit der Imidchloride sich auch in diesen Verbindungen, die man zweckmässig als Chloramidine bezeichnen kann, wiederfinden würde.

Versuche, die ich mit zwei Körpern aus der Reihe der 3-fach substituirten Harnstoffe angestellt habe, bestätigen diese Voraussetzung vollkommen. Bringt man die Harnstoffe mit Phosphorpentachlorid zusammen, so tritt in der Kälte keine Reaction ein, in der Wärme dagegen entstehen unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Entwickelung von Salzsäure die erwarteten Chloramidine, die im Gegensatz zu den Imidchloriden beständiger gegen Feuchtigkeit und weniger empfindliche Körper sind. Sie besitzen, der Erwartung entsprechend, eine grosse Reactionsfähigkeit und lassen sich beispielsweise leicht in alkylirte Guanidine, Isoharnstoffe, Isothioharnstoffe u. s. w. überführen:

$$R_2N.CCl{:}N.R + NH_2R = HCl + R_2N.C(NH.R){:}N.R,$$
$$R_2N.CCl{:}N.R + NaOR = NaCl + R_2N.C(OR){:}N.R,$$
$$R_2N.CCl{:}N.R + NaSR = NaCl + R_2N.C(SR){:}N.R.$$

Vorversuche haben ergeben, dass die Chloramidine auch mit Natriummalonsäureester in Reaction treten. Beim Erwärmen der Chloramidine mit Alkohol oder mit Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Alkali werden die 3-fach substituirten Harnstoffe regenerirt.

Den als Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Chloramidins dienenden Triphenylharnstoff habe ich nicht nach einer von Michler[1]) angegebenen Methode, sondern bequemer auf folgende Weise dargestellt:

[1]) Diese Berichte 9, 398 [1876].

20 g Diphenylbarnstoffchlorid (1 Mol.) werden mit 17.2 g Anilin (2 Mol.) versetzt und das Gemisch auf 70—80° im Wasserbade erwärmt. Die erstarrte Reactionsmasse wird mit warmem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 136°.

Triphenyl-chloramidin.

20 g Triphenylbarnstoff (1 Mol.) werden mit 18 g Phosphorpentachlorid (1 Mol.) gemischt und im Paraffinbade auf 120—130° so lange erhitzt, bis die Reactionsmasse völlig zusammengeschmolzen und die Salzsäureentwickelung beendet ist. Das gebildete Phosphoroxychlorid wird abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der Körper geht unter 24 mm Druck bei 240—250° als schwach gelblich gefärbtes Oel über. Zur völligen Reinigung wird das Oel in heissem Petroläther gelöst, woraus sich das Chloramidin beim Erkalten und Verdunsten des Lösungsmittels krystallinisch ausscheidet. Schmp. 90—92°.

0.1882 g Sbst.: 0.0920 g AgCl. — 0.1920 g Sbst.: 15.6 ccm N (11°, 750 mm). — 0.1770 g Sbst.: 0.4791 g CO_2, 0.0776 g H_2O.

$C_{19}H_{15}N_2Cl$. Ber. Cl 11.55, N 9.18, C 74.35, H 4.92.
Gef. » 12.08, » 9.50, » 73.82, » 4.91.

Das in reinem Zustande schneeweiss gefärbte Chloramidin ist durchaus luftbeständig; erst beim längeren Liegen an der Luft tritt theilweise Zersetzung ein.

Tetraphenyl-guanidin.

3 g Triphenylchloramidin (1 Mol.) werden mit 2 g Anilin (2 Mol.) im Paraffinbade bis zum völligen Zusammenschmelzen der Reactionsmasse auf etwa 190° erwärmt. Die nach dem Erkalten glasig erstarrte Masse wird in wenig Alkohol gelöst; dann werden durch Wasserzusatz das überschüssig angewandte Anilin (es hatte sich als zweckmässig erwiesen, das Doppelte der berechneten Menge an Base zu verwenden; der Ueberschuss dient offenbar als Verdünnungsmittel bei der Reaction) und die Schmieren gefällt. Nach dem Ausäthern der wässrigen Lösung des Chlorhydrats der Base wird durch Natronlauge die Base gefällt. Das erstarrte Product wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 137—140°.

0.1098 g Sbst.: 0.3315 g CO_2, 0.0575 g H_2O.

$C_{25}H_{21}N_3$. Ber. C 82.57, H 5.55.
Gef. » 82.34, » 5.87.

Die Base giebt ein Chlorhydrat, Chloroplatinat und Pikrat.

Platindoppelsalz: Schmp. 240—242°.

Ber. Pt 17.15. Gef. Pt 17.68.

Pentaphenyl-guanidin. Die Darstellung des Pentaphenylguanidins geschieht genau wie die des Tetraphenylguanidins und zwar aus 2 g Chloramidin und 2 g Diphenylamin. Die gefällte Base wird aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 177—179°.

0.1031 g Sbst.: 0.3208 g CO_2, 0.0574 g H_2O.

$C_{31}H_{25}N_3$. Ber. C 84.67, H 5.73.
Gef. » 84.84, » 6.24.

Platindoppelsalz:
Ber. Pt 15.12. Gef. Pt 15.54.

Aethyl-isotriphenylharnstoff.

In eine Lösung von 0.23 g Natrium in 50 ccm absoluten Alkohols werden allmählich 3 g Chloramidin eingetragen; dann wird die Lösung etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der vom ausgeschiedenen Kochsalz filtrirten Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Der unter 35 mm Druck bei 210—220° übergehende Isoharnstoff ist ein hellgelb gefärbtes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Schmp. 48—50°.

0.1100 g Sbst.: 0.3224 g CO_2, 0.0613 g H_2O.

$C_{21}H_{20}N_2O$. Ber. C 79.68, H 6.37.
Gef. » 79.93, » 6.22.

Der Isoharnstoff ist in concentrirten Säuren löslich und giebt mit Platinchlorid ein Platinsalz vom Schmp. 81—83°.

Isothiotetraphenylharnstoff.

In eine Lösung von 0.23 g Natrium und 1.1 g Thiophenol in 50 ccm absoluten Alkohols werden allmählich 3 g Chloramidin eingetragen und die Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der vom ausgeschiedenen Kochsalz filtrirten Lösung wird der Alkohol abdestillirt und der dickölige Rückstand aus Aether und Petroläther umkrystallisirt. Schmp. 185—188°.

0.3400 g Sbst.: 0.1984 g $BaSO_4$. — 0.1250 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 760 mm).

$C_{25}H_{20}N_2S$. Ber. N 7.36, S 8.42.
Gef. » 7.66, » 8.01.

Der Isothioharnstoff ist in concentrirten Säuren löslich und giebt ein Platindoppelsalz vom Schmp. 135—138°.

Diphenyl-tolyl-harnstoff.

20 g Diphenylharnstoffchlorid (1 Mol.) werden mit 20 g *p*-Toluidin (2 Mol.) gemischt und auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Die geschmolzene und wieder erstarrte Masse wird mit warmem Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

0.2084 g Sbst.: 0.6051 g CO_2, 0.1097 g H_2O.

$C_{20}H_{18}N_2O$. Ber. C 79.41, H 5.99.

Gef. » 79.13, » 5.90.

Diphenyl-tolyl-chloramidin.

Es wurde genau so verfahren wie bei der Darstellung des Triphenylchloramidins; verwandt wurden 10 g Diphenyltolylharnstoff und 8 g Phosphorpentachlorid. Der Körper destillirte unter 30 mm Druck bei 240—250° über. Aus Petroläther umkrystallisirt, schmolz das schneeweiss gefärbte Chloramidin bei 105—107°.

0.1979 g Sbst.: 0.0909 g AgCl. — 0.1552 g Sbst.: 17.7 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{20}H_{17}N_2Cl$. Ber. Cl 11.05, N 8.75.

Gef. » 11.36, » 9.15.

Das Chloramidin reagirt gleichfalls leicht mit Basen. Vorversuche ergaben, das beim Zusammentritt mit Anilin ein bisher nur ölig erhaltenes Product, mit *p*-Toluidin eine krystallisirte Base resultirt.

Die Anregung zu dieser Arbeit verdanke ich Hrn. Dr. J. v. Braun.

150. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil und *o*-Aminobenzaldehyd. Ein Beitrag zur Geschichte des Anthranils.

[IX. Mittheilung über Anthranil.]

(Eingegangen am 27. Februar 1904.)

Durch eine Reihe innerhalb der letzten drei Jahre erschienener Arbeiten[1]) glaubte ich zwischen den beiden für das Anthranil in Betracht kommenden Formeln

$$\text{I.}\quad C_6H_4\Big<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}\Big> \qquad \text{II.}\quad C_6H_4\Big<\begin{matrix}N-\\ \vdots \\ CH\end{matrix}\Big>O,$$

so sicher zu Gunsten der zweiten entschieden zu haben, dass ich den theoretischen Theil meiner letzten Anthranil-Publication[2]) mit den Worten schloss: »Ich hoffe, dass damit die Frage nach der Constitution des Anthranils auch von anderer Seite als erledigt betrachtet wird.« Diese Hoffnung hat sich nicht erfüllt; Hr. Gustav Heller[3]) ver-

[1]) Diese Berichte 34, 3874, 4015 [1901]; 35, 1886, 3893 [1902]; 36, 819, 829, 836, 1611, 2042, 3645 [1903]; s. auch 32, 1675 [1899] und 36, 685 [1903].

[2]) ibid. 36, 3648 [1903].

[3]) ibid. 36, 4178 [1903].

öffentlichte vor kurzem eine Mittheilung »Zur Geschichte des Anthranils«, in welcher er zum entgegengesetzten Resultat kommt wie ich und erklärt, »einen Beweis für das Vorhandensein der Ketongruppe im Anthranil, sowie auch für das der Imidogruppe — und damit für das Symbol I — gefunden« zu haben; diese Erklärung wird in so bestimmtem Ton abgegeben, dass ich sie im Hinblick auf die, wie ich glaubte, einwandfreien Ergebnisse meiner zahlreichen Anthranil-Arbeiten mit grösstem Befremden gelesen habe.

Begreiflicher Weise zögerte ich nicht, die Behauptungen Hrn. Heller's einer Controlle zu unterziehen. Das Ergebniss derselben bildet den Inhalt der folgenden Zeilen.

»Die Anwesenheit der Imidogruppe im Anthranil — sagt Hr. Heller — folgt daraus, dass sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur methyliren lässt, wobei also von einer Umlagerung nicht die Rede sein kann ..... Das resultirende, einheitliche *N*-Methylanthranil, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{CO}>$, *ist nun das wahre Homologe des Anthranils* und in den *wesentlichsten Eigenschaften das Abbild der Grundsubstanz*, womit auch für diese die *Formel* $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}>$ *als die einzig mögliche* sich erweist.«

Hr. Heller hat also, nachdem ich früher gemeinsam mit Elger[1]) in dem Reductionsproduct des *o*-Nitroacetophenons ein Methylanthranil von der unbestreitbaren (auch von Hrn. Heller anerkannten) Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{C.CH_3}>O$ kennen gelehrt hatte, durch Methylirung des Anthranils ein Isomeres von der allein noch möglichen Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{CO}>$ erhalten, sodass dem Stammkörper

I. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{CO}>$ (nach Heller) oder II. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CH}>O$ (nach Bamberger[2]),

nunmehr zwei Methylanthranile gegenüberstehen, welchen — wenn die zu Grunde liegenden Beobachtungen keinen Irrthum enthalten — nur die Symbole

Ia. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{CO}>$ (»*N*-Methylanthranil«) IIa. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{C.CH_3}>O$ (»*C*-Methylanthranil«),

zugewiesen werden können. Während ich früher nachgewiesen habe, dass mein Methylanthranil (IIa) nach der Gesammtheit seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Anthranil homolog ist, Letzteres daher die Formel II besitzt, erklärt jetzt Hr. Heller, dass das von

---

[1]) Diese Berichte 36, 1611 [1903]. [2]) bezw. Friedländer.

ihm entdeckte Isomere (Ia) »in seinem chemischen Verhalten *viel grössere Uebereinstimmung mit dem Anthranil zeigt und als dessen eigentliches Homologe angesehen werden muss«* und dass meine frühere Voraussage (ein Methylanthranil $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{CO}>$ würde sich dem Anthranil viel unähnlicher erweisen als dasjenige von der Formel $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{C.CH_3}>O$) durch seine Entdeckung »als irrig« erkannt sei.

Schon beim Durchlesen der Heller'schen Arbeit gewann ich die Ueberzeugung, dass eine solche Behauptung mit Hrn. Heller's eigener Beschreibung des *N*-Methylanthranils unvereinbar ist. Zum Beweis stelle ich die wichtigsten Eigenschaften des Anthranils und der beiden Methylanthranile nebeneinander:

	1. Anthranil	2. *C*-Methylanthranil (von Bamberger und Elger)	3. *N*-Methylanthranil (von Heller)
Farbe	farblos		gelb
Geruch	sehr ähnlich		wesentlich verschieden von dem von 1. und 2.
Löst sich in verd. Mineralsäuren	kaum mehr als in Wasser (aus conc. Säurelösung durch Wasser fällbar)		sehr leicht, daher aus conc. Säurelösung nicht fällbar
$HgCl_2$-Verbindung	weiss Mol.-Verhältniss 1:1	weiss Mol.-Verhältn. 1:1.5	gelb Mol.-Verhältniss 1:1
$SnCl_4$-Verbindung	»wird schon von verd. Säure gespalten[1])	nicht untersucht	»aus verd. heisser Salzsäure umkrystallisirbar[1])«
Reductionsmittel	Selbst sehr schwache wirken schon leicht ein und erzeugen z. B. $C_6H_4(NH_2).CO.H$	$C_6H_4(NH_2)CO.CH_3$	Schwache wirken garnicht ein: stärkere auch nicht oder rufen — wenn sie einwirken — Verharzung hervor
Kochende Aetzlauge	wirkt äusserst leicht ein (Bildung von Anthranilsäure)	wirkt leicht ein (Bildung von *o*-Aminoacetophenon und anderen, bisher ununtersuchten Stoffen)	wirkt nicht ein
Phenylhydrazin in wässriger Suspension bei Zimmertemperatur	wirkt (wenigstens innerhalb einiger Stunden, während deren beobachtet wurde) nicht merkbar ein		wirkt rasch ein unter Bildung eines emulsionirten Oeles, das bald halbfest wird.

[1]) Nach Heller.

Die Lectüre der Heller'schen Abhandlung, welcher die Angaben der vierten Columne[1]) dieser Tabelle entnommen sind, erweckte in mir die Vermuthung, dass das neue »Methylanthranil« in gar keinen näheren Beziehungen zum Anthranil steht, sondern ein Homologes des Orthoaminobenzaldehyds von der Formel $C_6H_4(NH.CH_3).CHO$ ist; alsdann enthielte es zwei Wasserstoffatome mehr als Hr. Heller angegeben hat. In dieser Ansicht bestärkte mich der auffallende Umstand, dass die Heller'sche Publication Analysen der Platinchlorid-, Zinnchlorid- und Quecksilberchlorid-Salze, nicht aber des »Methylanthranils« selbst enthält; von diesem wird nur das Resultat einer kyroskopischen Molekulargewichtsbestimmung mitgetheilt, aus welcher sich über das Mehr oder Minder zweier Wasserstoffatome nichts entnehmen lässt. *Hr. Heller scheint also sein in der Anthranilfrage so wichtiges »N-Methylanthranil«, das ihn veranlasste, das Ergebniss meiner mehrjährigen Anthranilforschungen und die physikalischen Bestätigungen Brühl's für unrichtig zu erklären, überhaupt nicht analysirt zu haben.*

Eine Nachprüfung der Heller'schen Angaben zeigte alsbald, wie berechtigt meine Bedenken waren. Ich fand das neue »Methylanthranil« dem Anthranil in allen wesentlichen Eigenschaften so unähnlich, dass die Nicht-Homologie beider Stoffe für mich ausser Zweifel stand; andererseits trat eine auffallende Uebereinstimmung mit dem Orthoaminobenzaldehyd zu Tage, und die Vermuthung, es liege ein Methylabkömmling dieses Körpers vor, nahm immer festere Gestalt an. Heller's »Methylanthranil« ist gelb, ebenso — wenigstens in Lösung und im geschmolzenen Zustand — Aminobenzaldehyd; Dimethyl-*o*-aminobenzaldehyd, $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)CHO$, ist auch in fester Form gelb[2]). Der Geruch des neuen »Methylanthranils« ist theerartig und erinnert an *o*-Aminobenzaldehyd, weicht dagegen von dem des Anthranils recht merkbar ab. Beide — sowohl Orthoaminobenzaldehyd wie »*N*-Methylanthranil« — werden zum Unterschied vom Anthranil und Bamberger-Elger's *C*-Methylanthranil von verdünnter Salzsäure leicht unter Entfärbung gelöst, und beide wirken schon in der Kälte äusserst rasch auf eine wässrige Suspension von Phenylhydrazin ein — wieder im Gegensatz zum Anthranil und zum *C*-Methylanthranil. Vor allem aber erwies sich Heller's »*N*-Methylanthranil« äusserst leicht unter normalen Umständen nitrosirbar und benzoylirbar; es kann also schwerlich die ihm vom Entdecker zugewiesene Formel $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{CO}}{>}$ besitzen.

---

[1]) Nur die über Phenylhydrazin entstammt eigener Beobachtung.

[2]) Bamberger und Weiler, Journ. für prakt. Chem. [2] 58, 343 [1898].

Den unumstösslichen Beweis, dass Heller's »Methylanthranil« methylirter *o*-Aminobenzaldehyd ist, habe ich schliesslich durch die Elementaranalyse und durch die Synthese erbracht. Der von Heller unter dem Namen »Methylanthranil« beschriebene Körper ist ein Gemisch von *o*-Dimethylaminobenzaldehyd, $C_6H_4[N(CH_3)_2](CHO)$, *o*-Monomethylaminobenzaldehyd, $C_6H_4(NH.CH_3)CHO$, und ganz wenig *o*-Aminobenzaldehyd. Ein Gemenge der nämlichen Stoffe lässt sich durch Methylirung von *o*-Aminobenzaldehyd mit Dimethylsulfat darstellen.

Die von Hrn. Heller in Bezug auf »*N*-Methylanthranil« und seine Abkömmlinge gemachten Angaben beziehen sich in Wirklichkeit zum Theil auf Monomethyl-, zum Theil auf Dimethyl-Aminobenzaldehyd.

Die Entstehung beider Stoffe aus Anthranil und Dimethylsulfat ist nach den auf dem Gebiet der Anthranil- und Arylhydroxylamin-Chemie gemachten Erfahrungen nicht überraschend. Das bekanntlich leicht unter Bildung von *o*-Hydroxylaminobenzaldehyd (bezw. Derivaten) zu öffnende[1]) Ringsystem des Anthranils wird offenbar auch durch Dimethylsulfat gesprengt und zugleich methylirt; der auf diese Weise erzeugte *o*-Methylhydroxylaminobenzaldehyd unterliegt alsdann der Reduction zu Methylaminobenzaldehyd — gerade wie Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung von Jodmethyl zu Methylanilin reducirt wird[2]):

$$C_6H_4{<}{\overset{CH}{\underset{N}{}}}{>}O \longrightarrow C_6H_4{<}^{CHO}_{NH.OH} \longrightarrow C_6H_4{<}^{CHO}_{N(CH_3).OH}$$

$$\longrightarrow C_6H_4{<}^{CHO}_{N(CH_3)H} \longrightarrow C_6H_4{<}^{CHO}_{N(CH_3)_2}.$$

Von ähnlichem Werth wie der Heller'sche Nachweis der Imidogruppe im Anthranil ist derjenige der Ketongruppe. Nachdem Buhlmann und Einhorn[3]) längst festgestellt hatten, dass sich Anthranil und Phenylhydrazin zu einem Additionsproduct vereinigen, welches durch kochenden Eisessig oder durch trockne Destillation in das Phenylhydrazon des Orthoaminobenzaldehyds verwandelt wird, findet Hr. Heller, dass das Hydrazon bereits bei Zimmertemperatur aus Anthranil und Phenylhydrazin erhalten werden kann. Diese ziemlich belanglose

---

[1]) Diese Berichte 34, 4017—4019 [1901]; ibid. 86, 1615 [1903].

[2]) Noch unveröffentlichte Beobachtungen älteren Datums. Versuche über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Phenylhydroxylamin sind im Gange.

[3]) Diese Berichte 34, 3792 [1901].

Beobachtung wird als »Beweis für das Vorhandensein der Ketongruppe« mitgetheilt; die »Reaction verlaufe *offenbar* in folgender Art«:

$$»C_6H_4<\begin{matrix}CO\\ \dot{N}H\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}C:N.NH.C_6H_5\\ \dot{N}H\end{matrix}$$

$$\longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH:N.NH.C_6H_5\\ NH_2\end{matrix}«.$$

Hr. Heller scheint übersehen zu haben, dass die Bildung von Orthoaminobenzaldoxim aus Anthranil und Hydroxylamin »bei Zimmertemperatur« von Bamberger und Demuth[1]) bereits vor Jahren beobachtet wurde, mithin die Constatirung der unter ähnlichen Umständen vor sich gehenden Hydrazonbildung nichts wesentlich Neues enthält. Aus der Lectüre der Bamberger-Demuth'schen Abhandlung hätte Hr. Heller auch ersehen können, wie die Umwandelung des Anthranils in Aminobenzaldehydrazon zu deuten ist:

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Anthranil entsteht neben dem Aminobenzaldoxim u. a. auch Hydroxylaminobenzaldoxim, daher von Bamberger und Demuth die Vermuthung ausgesprochen wurde, dass das Aminooxim aus dem Hydroxylaminooxim (z. Th. durch die Reductionswirkung des Hydroxylamins) hervorgeht[2]). Dieser durch spätere directe Versuche[3]) begründeten Auffassung entsprechen die Symbole:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH\\ \dot{N}-\end{matrix}>O \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH:N.OH\\ NH.OH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_4<\begin{matrix}CH:N.OH\\ NH_2\end{matrix}.$$

Der Uebergang des Anthranils in Aminobenzaldoxim unter der Einwirkung des Hydroxylamins beweist also keineswegs das Vorhandensein eines im Anthranil präformirten Carbonyls; man kann vielmehr annehmen, dass diese Atomgruppe im Anthranil nur latent ist[4]).

Dieselbe Bemerkung gilt für die Umwandlung des Anthranils in Aminobenzaldehydrazon. Im Uebrigen enthält die Abhandlung des Hrn. Heller ausser der Beschreibung einiger für die Anthranilfrage unwichtiger Versuche ausführliche, gegen die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}N-\\ \dot{C}H\end{matrix}>O$ gerichtete Erörterungen von so geringer Bedeutung, dass ich es mir ersparen kann, auf dieselben einzugehen[5]).

---

[1]) Diese Berichte 34, 4024 [1901].

[2]) ibid. 34, 4017, 4018 [1901] und 35, 3898 [1902]. [3]) ibid. 35, 3897 [1902].

[4]) Vergl. die Darlegung von Bamberger und Demuth, ibid. 34, 4017 [1901].

[5]) Hr. Heller sagt u. a.: »Bamberger giebt zu, dass die Formel $C_6H_4<\begin{matrix}N-\\ \dot{C}H\end{matrix}>O$ nicht ganz dem Verhalten des Anthranils entspricht« und citirt als Beleg diese Berichte 36, 821 [1903]. Eine derartige Zugabe findet

Die glänzende physikalische Bestätigung, welche mein Anthranilsymbol durch Brühl[1]) erfahren hat, glaubt Hr. Heller mit den Worten abthun zu dürfen, dass »die refractometrische Untersuchung, welche nur auf wenige physikalische Eigenschaften sich stützt, Resultate giebt, deren Deutung bisher nicht in allen Fällen nach feststehenden Principien erfolgen kann und ... *im Hinblick auf die Heller'schen experimentellen Ergebnisse* nicht ausschlaggebend sein kann.«

Die Heller'sche Arbeit enthält auch eine Bereicherung der Nomenclatur: es wird der Vorschlag gemacht, der von Elger und mir dargestellten, als Methylanthranil, $C_6H_4<\substack{C(CH_3)\\ \vdots \\ N}>O$, erkannten und entsprechend bezeichneten Substanz diesen ihren ehrlichen Namen zu entziehen, sie in »Methylanthroxan« umzutaufen und den Namen »Methylanthranil« auf den aus Anthranil und Dimethylsulfat entstehenden Körper zu übertragen. Es wäre wünschenswerth, wenn Hr. Heller zukünftig seine terminologischen Reformvorschläge so lange der Oeffentlichkeit vorenthält, bis er sie einer sorgfältigen Elementaranalyse unterzogen hat.

Experimenteller Theil.

Ich habe zunächst den Versuch über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Anthranil nach Heller's Angaben wiederholt und festgestellt, dass die Reactionsproducte einen Stoff von der Zusammensetzung C_8H_7NO des Methylanthranils nicht enthalten, sondern ein Gemisch von Dimethylamino-, Monomethylamino- und ganz wenig Amino-Benzaldehyd sind. Die zwei Ersteren sind bisher unbekannt.

Das Verhalten gegen schweflige Säure oder Natriumbisulfit bietet ein zweckmässiges Mittel zu ihrer Trennung dar, denn nur der dimethylirte Aminobenzaldehyd bildet ein schwerlösliches schwefligsaures Salz. Schüttelt man das ölige Gemisch der beiden Aldehyde mit käuflicher Natriumbisulfitlösung durch, so scheidet sich reines Dimethylaminobenzaldehydsulfit — und zwar fast vollständig — in glänzend weissen Nadeln aus, während der einfach methylirte Aldehyd, zur Hauptsache ungelöst, im Filtrat verbleibt und mit Aether ausgeschüttelt werden kann; die vom Aetherextract getrennte Bisulfitschicht

---

sich weder an dieser, noch an irgend einer anderen Stelle; ich begreife nicht, wie Hr. Heller zu solchem Ausspruch kommt. Ich sagte im Gegentheil wörtlich, diese Berichte 36, 828 [1903]: »Die Formel $C_6H_4<\substack{CH\\ \vdots \\ N-}>O$ ist die einzige, welche sämmtlichen, bisher festgestellten Thatsachen der Anthranilchemie Rechnung trägt.«

[1]) Diese Berichte 36, 3637 [1903].

enthält verhältnissmässig kleine Mengen einer Mischung von Monomethyl- und Dimethyl-Aminoaldehyd, welche mit Pottasche isolirt und abermaliger Trennungmit Bisulfitlösung und Aether unterzogen werden müssen.

Versuch I: Anthranil und Dimethylsulfat — Wiederholung des Heller'schen Versuches.

Zwei Ansätze von je 25 g ganz reinem (aus dem Quecksilbersalz dargestelltem und im Vacuum destillirtem) Anthranil und je 75 g frisch destillirtem Dimethylsulfat wurden viereinhalb Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann mit je 200 ccm Wasser verdünnt und einzeln so lange mit Dampf destillirt, bis jedes Condensat etwa 50 ccm betrug; es gingen Spuren eines farblosen, etwas stechend und schwach nach Anthranil riechenden Oeles über. Dann wurden die Kolbenrückstände unter Eiskühlung mit soviel überschüssiger Krystallsoda versetzt, dass sie bei der sich unmittelbar anschliessenden Wasserdampfdestillation[1]) keine saure Reaction annahmen; die vereinigten Condensate gaben an Aether 26 g eines gelben Oeles ab, welches — in verdünnter Salzsäure aufgenommen und in eine Lösung von 35 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in rauchender Salzsäure eingetragen — reichliche Mengen eines in schwach rosa gefärbten Krystallen ausfallenden, bei 224—225° und nach einmaligem Umlösen aus heisser verdünnter Salzsäure constant bei 226—226.5° schmelzenden Zinnsalzes lieferte (Filtrat F). Das direct abgeschiedene Salz bestand ganz überwiegend aus Dimethylaminobenzaldehyd-Zinntetrachlorid.

o-Dimethylamino-benzaldehyd $C_6H_4[N(CH_3)_2].CHO$.

Das rohe (nicht umkrystallisirte) Doppelsalz wurde mit Natronlauge zersetzt und das in Freiheit gesetzte gelbe Oel mit Aether aufgenommen; es betrug 18.5 g. Unter einem Druck von 11 mm destillirt, liess es sich in folgende Fractionen zerlegen:

I. bis 120° — Bad 145° — 3.1 g. | II. 120° — Bad 145° — 9.4 g.
III. 120—123° — Bad 145—170° — 4.7 g.

[1]) Hr. Heller hat »mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und das gebildete Methylanthranil mit Dampf abdestillirt«. Arbeitet man in dieser Weise, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass die Lösung während des Dampfdurchblasens wieder sauer wird und alsdann Harz abscheidet; diesem Uebelstand soll durch meine Vorschrift vorgebeugt werden. Der von Heller und auch von mir nicht untersuchte, in meinem Fall ganz harzfreie Dampfdestillationsrückstand enthält nach Heller »höhere Methylirungsproducte«; ich vermuthe darin hauptsächlich das quaternäre Salz $[C_6H_4(CHO).N(CH_3)_3]O.SO_2.OCH_3$ nebst etwas Anthranilsäure.

Alle drei Destillate bildeten gelbe Oele; im Kolben hinterblieb ein brauner Syrup (0.6 g).

Fraction II war nach Ausweis ihrer Reactionen und der unten angeführten Analysen 1) und 2) reiner Dimethylaminobenzaldehyd; Fraction I enthielt ausser diesem kleine Mengen Monomethylaminobenzaldehyd und Spuren *o*-Aminobenzaldehyd. Sie wurde mit III vereinigt (7.8 g), mit Natriumbisulfitlösung durchgeschüttelt und die dabei in reichlicher Menge ausgeschiedenen Krystalle, nachdem sie abgesaugt und mit Aether gewaschen waren (Filtrat N), mit Pottasche zerlegt und der Dampfdestillation unterworfen. Das dem Destillat mit Aether entzogene Oel betrug 5.8 g und erwies sich als ganz reiner Dimethylaminobenzaldehyd.

N wurde ausgeäthert und das von der Sulfitschicht O getrennte Extract nach dem Trocknen vom Lösungsmittel befreit. Das rückständige hellgelbe Oel (1.3 g) — fast reiner *Monomethylaminobenzaldehyd*[1]) — löste sich in verdünnter Salzsäure mit gelblicher Farbe auf, gab mit salpetriger Säure eine starke Nitrosaminfällung und verwandelte sich unter der Einwirkung von Phenylhydrazin in das im Versuch II beschriebene Methylaminobenzaldehydphenylhydrazon vom constanten Schmp.[2]) 124.5—125.5° (0.25 g aus 0.2 g Oel).

Die Fähigkeit der mit salpetriger Säure behandelten Base, in einer alkalischen *α*-Naphtollösung ein bald zu Hellbraun verblassendes Roth zu erzeugen, bewies die Gegenwart kleiner Mengen *o*-Aminobenzaldehyd.

Die Sulfitschicht O lieferte, mit Kaliumcarbonat zerlegt und der Dampfdestillation unterworfen, 0.2 g eines Gemisches von Monomethyl- und Dimethyl-Aminobenzaldehyd.

Der als Rückstand der Vacuumdestillation hinterbliebene Syrup (0.6 g) wurde in verdünnter Salzsäure aufgenommen, von etwas hellbraunem Harz abfiltrirt und nach dem Uebersättigen mit Natronlauge mit Dampf behandelt; er ergab noch 0.3 g fast reinen, nur wenig *o*-Aminobenzaldehyd enthaltenden Dimethylaminobenzaldehyd.

Letzterer ist ein hellgelbes, dem Geruch und dem äusseren Aussehen nach von dem unten beschriebenen Monomethylaminobenzaldehyd kaum zu unterscheidendes Oel. Es siedet unter 11 mm Druck bei 120° und ist in Wasser schwer, in den organischen Mitteln, einschliesslich Petroläther, schon in der Kälte leicht löslich.

0.1166 g Sbst.: 0.3093 g CO_2, 0.0768 g H_2O. — 0.1726 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 721 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.4065 g CO_2, 0.1023 g H_2O. — 0.1780 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 728 mm).

[1]) Näheres s. unter Versuch II.

[2]) Sämmtliche Schmelzpunkts- und Siedepunkts-Angaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

$C_9H_{11}NO$. Ber. C 72.48, H 7.38, N 9.40.
Gef. » 72.34, 72.27, » 7.32, 7.41, » 9.46, 9.51.

Der in Wasser suspendirte Aldehyd geht auf Zusatz ganz geringer Mengen doppeltnormaler Salzsäure unter völliger Entfärbung sofort in Lösung und erweist sich dadurch (wie auch in anderer Beziehung) als stärkere Base wie der Monomethylaminobenzaldehyd; die salzsaure Lösung wird durch Nitrit — besonders nach kurzem Stehen — gelb gefärbt, trübt sich aber nicht; Diazotirung, als Folge von Methylabspaltung denkbar, findet nicht statt.

Schüttelt man die Base mit gesättigter, wässeriger Sublimatlösung, so scheidet sich am Boden eine goldgelbe, krystallinische Quecksilberverbindung ab; mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, schmilzt sie zwischen 90° und 95° zu einem zähen Syrup, welcher bei weiterem Erhitzen consistenter wird und sich von etwa 135° ab braunroth färbt. Auf Zusatz von wenig Wasser zur alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz in goldgelben, seideglänzenden, verfilzten Nadeln. Trägt man (0.2 g) Dimethylaminobenzaldehyd in die heiss gesättigte, alkoholische Lösung von (0.4 g) Quecksilberchlorid ein, so scheiden sich beim Abkühlen gelbe Nadeln aus, die von 90—100° an erweichen, stärker erhitzt allmählich braun und schliesslich (gegen 200°) schwarz werden. Dieselben Erscheinungen zeigt das aus Alkohol umkrystallisirte Präparat.

Das Chloroplatinat des Dimethylaminobenzaldehyds fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung der Base in verdünnter Salzsäure in isabellfarbigen Nädelchen nieder, welche sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lassen und unter Aufschäumen und Schwärzung bei 205—206° (Bad 190°) schmelzen; der von der Erhitzungsart abhängige Schmelzpunkt kann aber auch einige Grade niedriger oder höher gefunden werden.

Das Chloraurat fällt aus der salzsauren Lösung der Base auf Zusatz von Goldchlorid in gelben (nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen auf Thon), bei etwa 121° erweichenden und bei 124—125° (Bad 115°) zu einer zähen, fast schwarzen Flüssigkeit schmelzenden Nädelchen aus, hat also etwa die von Hrn. Heller dem »Methylanthranil«-Goldchlorid zugeschriebenen Eigenschaften[1]); nach einmaliger Krystallisation aus heissem Alkohol schmilzt es constant bei 93—94°.

Das Stannichloridsalz des Dimethylaminobenzaldehyds fällt in weissen Nadeln aus (1.15 g), wenn man die salzsaure Lösung der

[1]) Hr. Heller sagt allerdings, weder das Platin- noch das Gold-Salz lassen sich umkrystallisiren. Obige Salze lassen sich ganz gut umkrystallisiren.

Base (0.5 g) mit einer Lösung von wasserfreiem Zinnchlorid (0.8 g) in rauchender Salzsäure vermischt. Es ist erheblich schwerer löslich als das entsprechende Salz des Monomethylaminobenzaldehyds, von welchem es sich auch dadurch unterscheidet, dass es durch kaltes Wasser nicht gelb gefärbt, also nicht dissociirt wird. Aus erkaltender, doppelt normaler Salzsäure krystallisirt es in farblosen, glasglänzenden Prismen. Es schmilzt unter Aufschäumen und Röthung bei 226—226.5° (Bad 190°), bei 230.5° (Bad 208°), nachdem es bereits etwa 15° vorher angefangen hat, sich gelb zu färben; es ist wohl identisch mit dem von Heller beschriebenen »Methylanthranil«-Zinntetrachlorid vom Schmp. 228°[1]).

o-Aminobenzaldehyd liefert unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls ein krystallisirtes Stannisalz.

Ammoniakalische Silberlösung wird durch Dimethylaminobenzaldehyd erst nach minutenlangem Kochen und auch dann nur schwach reducirt. Orthoaminobenzaldehyd verhält sich ähnlich; Friedländer's Angabe[2]), dass der Letztere ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte unter Silberabscheidung reducirt, kann ich nicht bestätigen.

o-Dimethylaminobenzaldehyd-Sulfit, $C_6H_4[N(CH_3)_2].CHO + H_2SO_3$,

fällt in weissen, glänzenden Nadeln aus (1.41 g), wenn man den Aldehyd (1 g) mit käuflicher Bisulfitlösung verreibt. Dasselbe Salz wird aus dem Aldehyd und wässriger schwefliger Säure erhalten. Es ist in Alkohol — selbst heissem — und in kaltem Wasser schwer, in Bisulfitlösung sehr schwer löslich; kochendes Wasser nimmt es ziemlich leicht mit gelber Farbe (Dissociation) auf; auf Zusatz von schwefliger Säure oder Bisulfit entfärbt sich die Lösung (Zurückdrängung der Dissociation). Aus erkaltendem Wasser krystallisirt das Salz in glasglänzenden, farblosen Prismen. Es schmilzt, in ein auf 150° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 162° und schäumt unmittelbar nachher auf; doch kann der stark von der Erhitzungsart abhängige Schmelzpunkt tiefer, eventuell auch einige Grade höher gefunden werden.

---

[1]) Hrn. Heller's Analysen:

»$C_{16}H_{16}N_2O_2Cl_6Sn$.	Ber.	N 4.66,	Sn 19.83,	Cl 35.45.
	Gef.	» 4.60, 4.63,	» 19.28,	» 34.94,«

stimmen — abgesehen vom Chlor — ziemlich ebenso gut zur Formel des Dimethylaminobenzaldehydsalzes $(C_{18}H_{24}N_2O_2)SnCl_6$. [N = 4.43, Sn = 18.77, Cl = 33.7].

[2]) Diese Berichte **15**, 2574 [1882].

0.1260 g Sbst.: 0.2166 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.2306 g Sbst.: 0.2313 g $BaSO_4$.

$C_9H_{13}NO_4S$. Ber. C 46.75, H 5.63, S 13.85.
Gef. » 46.88, » 5.57, » 13.74.

Das

Paranitrophenylhydrazon des *o*-Dimethylaminobenzaldehyds, $C_6H_4[N(CH_3)_2].CH:N_2H.C_6H_4.NO_2$,

krystallisirt aus einer kalt gesättigten, alkoholischen, mit etwas Eisessig vermischten Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin (0.6 g) auf Zusatz von Dimethylaminobenzaldehyd (0.5 g) in analysenreinem Zustand aus in Form hellscharlachrother, schwerer, intensiv glitzernder, flacher Nädelchen, deren Menge nach einer Stunde 0.7 g betrug; aus der Mutterlauge krystallisirten auf Zusatz von viel essigsäurehaltigem Wasser beim Stehen weitere 0.25 g vom Schmp. 184—186°. Das Hydrazon ist in Alkohol oder Benzol in der Kälte sehr schwer, in der Hitze mässig löslich. Es schmilzt bei 190.5—191° (Bad 174°) und erscheint aus erkaltendem Alkohol in kleinen, compacten, intensiv glasglänzenden Prismen von ponceaurother Farbe und sehr schwachem, hellviolettem Metallschimmer. Gegen wässriges und alkoholisches Natron verhält es sich ähnlich wie die entsprechende Monomethylaminobenzaldehyd-Verbindung (s. unten).

0.1124 g Sbst.: 0.2620 g CO_2, 0.0595 g H_2O. — 0.0955 g Sbst.: 17.5 ccm N (16°, 712 mm).

$C_{15}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 63.38, H 5.63, N 19.72.
Gef. » 63.57, » 5.88, » 19.95.

Aus einer Lösung des Hydrazons in heisser, doppeltnormaler Salzsäure krystallisirt beim Erkalten das Chlorhydrat in hellorangegelben, seideglänzenden, durch kochendes Wasser dissociirbaren Nadeln aus.

Das

Phenylhydrazon des *o*-Dimethylaminobenzaldehyds

ist nicht ganz leicht in krystallisirter Form zu erhalten. 0.5 g Aldehyd wurden mit einigen ccm Wasser, 20—30 Tropfen Essigsäure und 0.38 g Phenylhydrazin 25—30 Minuten verrieben, dann, nachdem sie halbweich geworden, mit ganz wenig stark verdünnter Salzsäure versetzt und einige Tage in der Kälte stehen gelassen. Darauf wurde die Lösung L abgegossen, der zurückbleibende, theilweise krystallinisch erstarrte Syrup mit etwas Alkohol verrieben, filtrirt und aus heissem Petroläther umgelöst. Die Lösung L schied nach dem Verdünnen mit Wasser beim Stehen weitere Mengen des Hydrazons in gelblichen, leicht aus Petroläther umkrystallisirbaren Wärzchen aus.

Aus erkaltendem Petroläther erscheint es in mattglänzenden, feinen, schwach strohgelben, in verdünnter Salzsäure leicht löslichen Nädelchen vom Schmp. 74—74.5°. Ich verfügte über so wenig Substanz, dass ich von der Analyse absehen musste und auch keine Garantie für die Constanz des Schmelzpunkts übernehmen kann. Beim Liegen an der Luft verharzte das Präparat.

o-Dimethylamino-benzaldoxim, $C_6H_4[N(CH_3)_2].CH:N.OH$.

1 g *o*-Dimethylaminobenzaldehyd wird in 20—30 ccm doppeltnormaler Natronlauge suspendirt und mit einer concentrirten, wässerigen Lösung von 0.6 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach kurzem Schütteln entsteht eine klare, blassgelbe Lösung, aus welcher sich das Oxim nach kurzer Zeit erst ölig, dann in fast farblosen Nädelchen (1.2 g vom Schmp. 84°) ausscheidet, wenn man erst mit Eisessig und zum Schluss mit verdünnter Essigsäure neutralisirt. Das Präparat ist nach einmaliger Krystallisation aus heissem Petroläther analysenrein.

Weisse, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 87—87.2° (Bad 68°). Alkohol und Benzol lösen heiss sehr leicht, kalt leicht, Petroläther heiss ziemlich leicht, kalt schwer, Wasser heiss schwer, kalt sehr schwer. Sowohl Aetzlaugen wie Säuren nehmen das Oxim sofort auf.

0.1032 g Sbst.: 15.8 ccm N (15°, 725 mm).

$C_9H_{12}N_2O$. Ber. N 17.08. Gef. N 17.05.

o-Aldehydophenyl-trimethyl-ammoniumjodid, $[CHO.C_6H_4.N(CH_3)_3]J$

scheidet sich aus der Mischung äquimolekularer Mengen von *o*-Dimethylaminobenzaldehyd und Jodmethyl beim Stehen sehr allmählich (im Verlauf von 3—4 Wochen fast vollständig) in glänzenden, durch Umlösen aus heissem Alkohol leicht zu reinigenden Kryställchen aus. Es bildet weisse, perlmutterglänzende Blättchen von naphtalinähnlichem Aussehen und schmilzt unter Aufschäumen und Gelbfärbung bei 163.5° (Bad 150°). Wasser löst es sehr leicht, Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer.

0.1008 g Sbst.: 0.04353 g Jod.

$C_{10}H_{14}NJO$. Ber. J 43.66. Gef. J 43.20.

Schliesslich ist noch die Verarbeitung des am Eingang des Versuchs I erwähnten Zinnfiltrats F zu besprechen. Es wurde alkalisirt und ausgeäthert; der Aetherrückstand betrug 5.7 g und erwies sich als eine Mischung von Monomethyl- und Dimethyl-Aminobenzaldehyd. Beim Durchschütteln mit Natriumbisulfitlösung schieden sich weisse Krystalle ab, die, abgesaugt, mit Aether gewaschen und mit Kaliumcarbonat zerlegt, 0.32 g reinen Dimethylaminobenzaldehyd ergaben.

Das Filtrat der Sulfitkrystalle sammt Waschäther wurde wiederholt mit Aether extrahirt; die wässrige, in bekannter Weise mit Pottasche zerlegte Schicht lieferte 0.3 g Monomethylaminobenzaldehyd, dem wahrscheinlich ganz wenig der Dimethylverbindung beigemengt war; die ätherische Schicht hinterliess 4.2 g einer Mischung von Monomethylaminobenzaldehyd, Anthranil und Spuren *o*-Aminobenzaldehyd. Zur Trennung[1]) wurde mit dreifachnormaler Salzsäure und Aether durchgeschüttelt; Erstere nahm 1.4 g reinen Methylaminobenzaldehyd auf (Schmelzpunkt des Phenylhydrazons direct 124.5—125.5°, Nitrosaminfällung etc.), während im Aether ein Gemisch von diesem mit Anthranil blieb; nach nochmaliger Wiederholung des gleichen Trennungsverfahrens blieben im Aether schliesslich 0.8 g, nur noch ganz wenig Methylaminobenzaldehyd enthaltendes und direct ein farbloses Quecksilbersalz vom Schmp. 178° gebendes Anthranil zurück.

Der eben beschriebene, nach Heller's Vorschrift ausgeführte Versuch lässt in Bezug auf die Ausbeute an dampfflüchtigen Basen viel zu wünschen übrig; durch eine geringfügige Abänderung kann er indessen sehr erheblich vervollkommnet werden. Unter den nachfolgend angegebenen Bedingungen erhält man überwiegend Monomethyl- und nur sehr wenig Dimethyl-Aminobenzaldehyd; ausserdem ein prächtig krystallisirtes Condensationsproduct des Ersteren von der Formel $2[C_6H_4(NH.CH_3).CHO] - 1H_2O$.

Versuch II: Darstellung von Monomethylamino-benzaldehyd aus Anthranil und Dimethylsulfat, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{CH}>O \rightarrow C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH.CH_3}{CHO}$.

Die Lösung von 46 g Anthranil in 138 g Dimethylsulfat wurde in zwei Ansätzen 4 Tage und 16 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nach der Vereinigung mit 250 ccm Wasser vermischt und ungeachtet der sich am Boden abscheidenden Oelschicht mit gepulverter Krystallsoda unter Eiskühlung neutralisirt. Darauf wurde 7—8 Mal ausgeäthert, die trübe und auch beim Stehen nicht klar werdende Aetherlösung von der wässrigen Schicht W getrennt, einige Zeit sich selbst überlassen, von dem inzwischen ausgeschiedenen Oel O abgegossen, stark auf dem Wasserbade eingeengt, mit Wasser ausgeschüttelt (mit

[1]) Vor dieser Trennung wurden die 4.2 g Oel bei 11 mm Druck fractionirt; I. Fraction: Sdp. bis 113° (2.2 g), II. Fraction 113—115° (1.3 g). Kolbenrückstand 0.5 g. In Letzterem fanden sich Spuren von Aminobenzaldehyd neben Monomethylaminobenzaldehyd (0.3 g) und etwas in verdünnter Salzsäure nicht löslichem Harz. Die Fractionen I und II wurden dann der im Text beschriebenen Trennung mit Salzsäure und Aether unterworfen.

diesem Extract J^w wurde das in Wasser leicht lösliche O vereinigt), getrocknet und durch Destillation vom Rest des Aethers befreit. Als Rückstand hinterblieben 48.2 g eines nicht nach Anthranil riechenden, offenbar zur Hauptsache aus Dimethylsulfat bestehenden Oeles, dessen Gewicht sich auf 2.1 g reducirte, als es eine Viertelstunde mit Natronlauge unter Rückfluss gekocht, dann mit Dampf abgeblasen und wieder mit Aether gesammelt wurde; diese 2.1 g wurden vier Mal mit je 5 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung und etwas Aether einige Zeit durchgeschüttelt (Aether III), die Sulfitschicht ausgeäthert (dieser Aether kam zu III), mit Pottasche zersetzt und mit Dampf behandelt; dabei gingen 0.32 g eines gelben, leicht in verdünnter Salzsäure mit gelblicher Farbe löslichen Oeles über, dessen Chlorhydratlösung auf Zusatz von Nitrit eine ölige Nitrosaminfällung gab; es bestand ganz überwiegend aus Monomethylaminobenzaldehyd, enthielt vielleicht auch ein wenig *o*-Dimethylaminobenzaldehyd und sicher etwas *o-Aminobenzaldehyd*, denn die diazotirte Lösung erzeugte in alkalischer *α*-Naphtollösung ein intensives, nach kurzem Stehen zu Gelbbraun verblassendes Roth.

Der Destillationsrückstand des getrockneten »Aethers III« (1.8 g bräunlich gelbes Oel) wurde in 5 ccm concentrirter Salzsäure + 5 ccm Wasser gelöst und einer Lösung von 3 g Zinntetrachlorid in rauchender Salzsäure unter Eiskühlung hinzugefügt; dabei schied sich das Stannisalz des *o*-Monomethylaminobenzaldehyds in Form schwach rosa gefärbter, constant bei 208—209° schmelzender, also ganz reiner Nadeln aus; es wurde mit dem später zu besprechenden R IIm und ebenso das Zinnsalzfiltrat F III mit F IIm vereinigt.

Das Hauptproduct der Reaction befindet sich in der wässrigen Schicht W. Sie wurde mit J_w und mit O vereinigt, mit überschüssiger concentrirter Natronlauge alkalisirt, eine Viertelstunde unter Rückflusskühlung gekocht, das in Folge dieser Behandlungsweise ausgeschiedene Oel mit Dampf abgeblasen und mit Aether gesammelt; sein Trockengewicht betrug 41.7 g. Es bestand ganz überwiegend aus Monomethylaminobenzaldehyd.

Um geringe Quantitäten beigemengten Dimethylaminobenzaldehyds zu entfernen, wurde das gesammte Oel im Scheidetrichter vier Mal mit je 10—15 ccm Bisulfitlösung längere Zeit durchgeschüttelt (wobei nur ein geringer Theil in Lösung ging), dann wiederholt ausgeäthert, das Extract II_m von der mit Krystallen durchsetzten wässrigen Schicht getrennt, Letztere filtrirt und sowohl Krystalle wie Sulfitlösung mit Aether (welcher zu II_m kam) gewaschen.

Die 0.2 g wiegenden Krystalle sind ganz reines *o-Dimethylaminobenzaldehydsulfit*; der daraus mittels Pottasche dargestellte Aldehyd erwies sich frei von Monomethylaminobenzaldehyd und ergab bei der

Behandlung mit *p*-Nitrophenylhydrazin direct reines Dimethylaminobenzaldehyd-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 190.5—191° (Bad 174°).

Das wässrige Bisulfitfiltrat lieferte bei der Zerlegung mit Pottasche 0.8 g eines hellgelben, fast ausschliesslich aus *o*-Monomethylaminobenzaldehyd bestehenden Oeles. Es schied, in salzsaurer Lösung mit Nitrit versetzt, reichliche Mengen des Nitrosamins ab und gab bei der Behandlung mit alkoholischem Phenylhydrazin direct reines, bei 124.4—125.5° schmelzendes Methylaminobenzaldehydphenylhydrazon (s. unten). Das Verhalten der diazotirten Lösung gegen α-Naphtolat zeigte die Anwesenheit geringer Mengen von *o*-Aminobenzaldehyd an; möglicherweise waren auch Spuren von Dimethylaminobenzaldehyd zugegen.

Der Rückstand vom ätherischen Extract II_m stellte ein hellgelbes Oel im Gewicht von 39.7 g dar. Es wurde in dreifach normaler Salzsäure aufgenommen und unter Eiskühlung in eine Lösung von 50 g wasserfreiem Zinntetrachlorid in concentrirter Salzsäure eingetragen; dabei verwandelte sich die Flüssigkeit in einen dicken Brei schwach rosa gefärbter, glasglänzender Nadeln (R_{IIm}). Sie wurden abgesaugt, mit mässig concentrirter Salzsäure nachgewaschen (Filtrat F_{IIm}) und, da sie den auch beim Umkrystallisiren aus dreifach normaler Salzsäure sich nicht ändernden Schmelzpunkt des reinen Monomethylaminobenzaldehyd-Zinntetrachlorids (208—209°) zeigten, mit dem schon erwähnten, aus Aether III stammenden Zinnsalz vereinigt.

Die Filtrate F_{IIm} und F_{III} verwandelten sich bei der Behandlung mit Natronlauge in 1.6 g bräunlich gelbes Oel; es löste sich bis auf etwas Harz in verdünnter Salzsäure und dürfte noch Monomethylaminobenzaldehyd enthalten haben.

Monomethylamino-benzaldehyd, $C_6H_4(NH.CH_3)CHO$.

Ich werde diesen Stoff im Folgenden ausführlich beschreiben, da die Heller'schen Angaben über »Methylanthranil« und dessen Derivate nur zum Theil für Monomethylaminobenzaldehyd (zum Theil aber für Dimethylaminobenzaldehyd) gültig und vor allen Dingen nicht ausreichend sind.

Das feste Zinnsalz ergab bei der Zersetzung mit kalter Natronlauge 38.1 g eines hellgelben, in folgende Destillate zerlegbaren Oeles (Druck 10 mm):

I. bis 111.5° (Bad 128°) 0.7 g, II. 111.5—112.5° (Bad 128—130°) 27 g,
III. 112.5—115° (Bad 130—170°) 4.5 g.

Als Rückstand hinterblieb eine zähe, hellbraune Flüssigkeit R. Von den 32.2 g des Destillats siedeten etwa 31 g zwischen 111.5° und 113°.

Die Hauptmenge ging scharf bei 112° über und erwies sich als reiner Methylaminobenzaldehyd.

0.1955 g Sbst.: 0.5101 g CO_2, 0.1195 g H_2O. — 0.1585 g Sbst.: 0.4139 g CO_2, 0.0946 g H_2O. — 0.1202 g Sbst.: 11.4 ccm N (16°, 727 mm).

C_8H_9NO. Ber. C 71.11, H 6.66, N 10.37.
Gef. » 71.16, 71,22, » 6.78, 6.63, » 10.55.

Monomethylaminobenzaldehyd ist ein hellgelbes, mit Dampf leicht flüchtiges, in Wasser ziemlich schwer und in den üblichen organischen Medien (einschliesslich Petroläther) leicht lösliches Oel von eigenthümlichem, etwas an rohen Steinkohlentheer erinnerndem Geruch. Sdp. 112° bei 10 mm, 113.5° bei 12 mm Druck. In Wasser suspendirt, geht er auf Zusatz von wenig verdünnter, doppelt normaler Salzsäure beim Schütteln vollständig mit schwach gelblicher Farbe in Lösung; erst auf Zusatz concentrirterer, die Hydrolyse des Salzes hinreichend zurückdrängender Säure tritt völlige Entfärbung ein. (Der Dimethylaminobenzaldehyd braucht kleinere Mengen verdünnter Salzsäure, um in Lösung zu gehen, und erfordert zur Entfärbung nicht den Zusatz stärkerer Säure — ein Zeichen seiner grösseren Basicität.) Natriumnitrit fällt aus der Lösung ein gelbliches, mit Wasserdampf flüchtiges und die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigendes (bisher nicht untersuchtes) Nitrosamin; Kupplung mit α-Naphtolat findet nicht statt.

Schüttelt und verreibt man Methylaminobenzaldehyd mit gesättigter, wässriger Sublimatlösung, so verwandelt er sich in goldgelbe, zu Boden sinkende Nädelchen, welche — mit Wasser und dann mit wenig Alkohol gewaschen — von etwa 90° ab erweichen, bei weiterem Erhitzen zusehends dunkler werden und ganz allmählich in den völlig flüssigen Zustand übergehen, den sie erst zwischen 125° und 140° erreichen. Trägt man 0.2 g des Aldehyds in eine heisse, alkoholische Lösung von 0.4 g Quecksilberchlorid ein, so krystallisiren beim Erkalten goldgelbe, glänzende, leicht aus Alkohol umkrystallisirbare Nadeln aus, welche bei etwa 105—106° (Bad 99°) stark erweichen, bei weiterem Erhitzen zusehends dunkler und flüssiger werden und erst bei ca. 141—142° zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen sind. Heller giebt für das Quecksilbersalz seines »Methylanthranils« 105° an und behauptet, dass man es nicht umkrystallisiren könne.

Der Chloroplatinat des Methylaminobenzaldehyds — als quittengelbe Nädelchen ausfallend — schmilzt[1]) unter Schwarzfärbung und Aufschäumen bei 200—201° (Bad 190°); Heller giebt für »Methylanthranil« 199—200° an.

[1]) Der von der Erhitzungsgeschwindigkeit abhängige Schmelzpunkt kann auch anders, z. B. bei 203°, gefunden werden.

Das Chloraurat bildet einen hellgelben, krystallinischen, sich äusserst rasch dunkel färbenden Niederschlag; die von Heller in Bezug auf das Goldsalz des »Methylanthranils« gemachten Angaben dürften sich auf Dimethylaminobenzaldehyd beziehen (s. oben).

Das Stannichloridsalz des Monomethylaminobenzaldehyds fällt in weissen Nadeln (0.65 g) aus, wenn seine salzsaure Lösung (aus 0 4 g) einer Lösung von wasserfreiem Zinntetrachlorid (0.8 g) in rauchender Salzsäure hinzugefügt wird; es ändert seinen Schmelzpunkt nicht bei der Krystallisation aus dreifachnormaler Salzsäure, aus der es beim Erkalten in farblosen, glasglänzenden Prismen auskrystallisirt. Je nach äusseren Umständen schmilzt es ganz verschieden (z. B. bei 207° oder bei 214°) unter starkem Aufschäumen — in ein auf 200° vorgeheiztes Bad getaucht, in der Regel bei 208—209°. (Der von Heller für »Methylanthranil-Zinnchlorid« angegebene Schmp. 228° bezieht sich wahrscheinlich auf Dimethylaminobenzaldehyd (s. oben).) Bezeichnend für die geringe Basicität des Monomethylaminobenzaldehyds ist, dass sich das Zinnsalz beim Uebergiessen mit kaltem, destillirtem Wasser in Folge von Hydrolyse gelb färbt und sich sogar aus doppeltnormaler Salzsäure beim Erkalten in gelblich gefärbten Krystallen ausscheidet (Unterschied von Dimethylaminobenzaldehyd).

Ammoniakalische Silberlösung wird durch Methylaminobenzaldehyd in der Kälte garnicht und selbst bei minutenlangem Erhitzen kaum merkbar reducirt.

Bemerkenswerth ist, in wie geringem Betrag sich der Aldehyd in Natriumbisulfitsolution auflöst [1]); als eine ätherische Lösung von 0.5 g eine viertel Stunde mit diesem Reagens durchgeschüttelt wurde, gingen in die wässrige Schicht (die noch mit Aether gewaschen wurde) nur schätzungsweise 0.04—0.05 g unveränderten Aldehyds über; die im Aether wieder vorgefundenen 0.45 g gaben bei Wiederholung dieser Operation abermals etwa die gleiche Menge an Bisulfit ab. Bei einem zweiten Versuch gingen von 5 g Methylaminobenzaldehyd bei neunstündigem Schütteln mit ca. 50 ccm Bisulfitlösung 0.5 g in Letztere über — ich vermuthe, als schwefligsaures Salz (vergl. unter Dimethylaminobenzaldehyd).

Benzoyl-Monomethylaminobenzaldehyd,
$C_6H_4[N(COC_6H_5).CH_3].CHO$

schied sich allmählich in gelblich-weissen Körnern und Flocken aus (0.6 g vom Schmp. 74—75°), als in doppeltnormaler Lauge suspen-

[1]) Der Unterschied im Verhalten der beiden Methylaminobenzaldehyde gegen Bisulfit liegt vielleicht nur in ihrer verschiedenen Basicität; das Sulfit des monomethylirten scheint leichter dissociabel zu sein als dasjenige des dimethylirten.

dirter Methylaminobenzaldehyd (0.5 g) tropfenweise und sehr langsam unter Schütteln mit Benzoylchlorid versetzt wurde. Aus einem Gemisch von Ligroïn und Petroläther krystallisirt, erscheint er in weissen, glänzenden, bei 78.5—79° zu einer fast klaren Flüssigkeit schmelzenden Nadeln. Die Schmelzpunktserscheinung blieb dieselbe, als die Verbindung aus verdünntem Alkohol oder durch Zusatz von Petroläther zur Benzollösung zur Krystallisation gebracht wurde. Alkohol und besonders Benzol lösen schon kalt sehr leicht, Ligroïn kochend leicht, kalt viel schwerer.

0.1152 g Sbst.: 0.3183 g CO_2, 0.0577 g H_2O. — 0.0972 g Sbst.: 5.40 ccm N (17°, 705 mm).

$C_{15}H_{13}NO_2$. Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.
Gef. » 75.35, » 5.56, » 5.96.

Phenylhydrazon des Methylaminobenzaldehyds, $C_6H_4(NH.CH_3).CH:N_2H.C_6H_5$,

krystallisirt aus einer Mischung von Methylaminobenzaldehyd (0.7 g), Phenylhydrazin (0.7 g) und Alkohol (1.5 g) nach kurzem Stehen bei Zimmertemperatur in schwach-gelblichen, fast farblosen, seideglänzenden Nadeln (1 g vom Schmp. 123°) aus; die alkoholische Mutterlauge ergiebt weitere 0.15 g (Schmp. 117—118°).

Das Hydrazon schmilzt — gleichviel ob es aus Alkohol, Benzol oder Ligroïn krystallisirt — bei 124.5 bis 125.5° (Bad 110°) zu einer nicht ganz klaren Flüssigkeit, deren oberer, der Luft zugewandter Saum sich bald bräunlich färbt. Heller giebt 123—124° an. Das Analysenmaterial war aus Ligroïn umgelöst.

0.1293 g Sbst.: 0.3548 g CO_2, 0.0787 g H_2O. — 0.1215 g Sbst.: 0.3319 g CO_2, 0.0751 g H_2O. — 0.0869 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 727 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. C 74.66, H 6.66, N 18.66.
Gef. » 74.84, 74.50, » 6.75, 6.87, » 18.80.

Paranitrophenylhydrazon des Methylaminobenzaldehyds, $C_6H_4(NH.CH_3).CH:N_2H.C_6H_4.NO_2$.

Die gesättigte alkoholische Lösung von *p*-Nitrophenylhydrazin (0.57 g) färbt sich, wenn sie mit etwa 25 Tropfen verdünnter Essigsäure und Monomethylaminobenzaldehyd (0.5 g) versetzt wird, roth und scheidet nach einigem Stehen dunkelbordeauxrothe, intensiv glänzende, grüngoldig schimmernde Nädelchen ab, die sich bei erneutem Zusatz von Essigsäure und bei längerem Stehen noch erheblich vermehren. Die nach einem Tage abgesaugten und mit Alkohol ausgewaschenen Krystalle (0.94 g) erwiesen sich als analysenrein.

Schmp. 245—246° (Bad 230°) unter Aufschäumen. Alkohol oder Toluol lösen kochend ziemlich schwer, kalt sehr schwer.

0.1219 g Sbst.: 0.2784 g CO_2, 0.0598 g H_2O. — 0.1092 g Sbst.: 20.8 ccm N (16°, 714 mm). — 0.0849 g Sbst.: 15.7 ccm N (16°, 728 mm).

$C_{14}H_{14}N_4O_2$. Ber. C 62.22, H 5.18, N 20.74.

Gef. » 62.29, » 5.46, » 20.79, 20.6.

In wässriger Natronlauge kalt schwierig, heiss leichter (mit violetrother Farbe) löslich; die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Lauge dunkel permanganatfarben, fast undurchsichtig (Salzbildung). Beim Erhitzen mit doppeltnormaler Salzsäure verwandelt sich das bordeauxrothe Hydrazon in die goldgelben Nadeln des Chlorhydrats, welche schon durch kaltes Wasser sofort in die rothe Base und Salzsäure zerlegt werden.

Monomethylamino-benzaldoxim, $C_6H_4(NH.CH_3)'.CH:N.OH$.

1.35 g Methylaminobenzaldehyd wurden mit hinreichenden Mengen doppeltnormaler Natronlauge und 1 g Hydroxylaminchlorhydrat durchgeschüttelt und dadurch binnen kurzem mit schwach gelblicher Farbe in Lösung gebracht. Beim Neutralisiren (erst mit Eisessig, dann mit verdünnter Essigsäure) schied sich das Oxim als blassgelbes, in einer Kältemischung bald erstarrendes Oel aus (1.8 g, Schmp. 42—43°). Aus einer Mischung von Petroläther und Ligroïn umkrystallisirt, ist es analysenrein.

Schneeweisse, seideglänzende, etwas verfilzte Nädelchen vom Schmp. 50.5—51° (Bad 45°). Alkohol und Benzol lösen schon in der Kälte sehr leicht, Petroläther heiss mässig, kalt schwer, Ligroïn und Wasser heiss ziemlich leicht, kalt schwer. Aetzlaugen und Säuren nehmen es leicht auf.

0.1057 g Sbst.: 17.7 ccm N (15°, 725 mm).

$C_8H_{10}N_2O$. Ber. N 18.66. Gef. N 18.65.

Anhydro-Methylaminobenzaldehyd,
$2[C_6H_4(NH.CH_3).CHO] - H_2O$.

Der zuvor erwähnte, bei der fractionirten Destillation des Methylaminobenzaldehyds im Kolben hinterbliebene, zähflüssige, hellbraune Rückstand R erstarrte bei mehrstündigem Stehen zu halbkugelförmig verwachsenen, harten, schwach gelben Krystallen, die sich in gepulvertem Zustand durch Waschen mit etwas Aether gut reinigen liessen und alsdann 3.4 g wogen. Ein Mal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, waren sie analysenrein. Die ätherische Mutterlauge ergab weitere 0.4 g ganz reiner Krystalle; im allerletzten Filtrat war Harz und wohl auch Methylaminobenzaldehyd.

Das Condensationsproduct erscheint aus erkaltendem Ligroïn in intensiv glänzenden, stark lichtbrechenden, ganz schwach gelblichen, fast farblosen Prismen vom Schmp. 139.5—140° (Bad 125°). Alkohol

löst kochend leicht, kalt schwer, Aether ziemlich leicht, Benzol heiss sehr leicht, kalt leicht, Ligroïn kochend ziemlich leicht, kalt schwer, Wasser fast garnicht.

0.1237 g Sbst.: 0.3446 g CO_2, 0.0720 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 16.3 ccm N (16°, 708 mm). — 0.1224 g Sbst.: 0.3413 g CO_2, 0.0738 g H_2O.

$C_{16}H_{16}N_2O$. Ber. C 76.19, H 6.35, N 11.11.
Gef. » 75.97, 76.04, » 6.46, 6.69, » 11.03.

Ebullioskopische Mol.-Gew.-Bestimmung nach Lehner[1]).
Aceton: K = 16.7.

1) 0.6220 g Sbst.:	20.43 g Aceton.		0.2°	Erhöh.	M = 254.2.
2) 0.5646 g Sbst.:	15.38 »	»	0.277°	»	M = 221.0.
3) 0.4133 g Sbst.:	22.28 »	»	0.126°	»	M = 246.0.

$C_{16}H_{16}N_2O$. Ber. M 252. Gef. M 240.4.

Das krystallisirte Condensationsproduct wird von doppeltnormaler Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar aufgenommen; beim Erwärmen aber geht es unter Rückbildung von Methylaminobenzaldehyd (Hydrolyse) mit gelber Farbe ziemlich rasch in Lösung. Dass es indess auch als solches schwach basische Eigenschaften besitzt, ergiebt sich beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in verdünnte Salzsäure; man erhält dann keine Fällung (wie mit Wasser), sondern eine farblose, klare Flüssigkeit, aus welcher sich die Base beim Alkalisiren in fein vertheilten, rasch zu glänzenden Nädelchen erstarrenden Oeltröpfchen wieder abscheidet; setzt man Salzsäure zu der Emulsion, noch bevor sie sich in ein Krystallmagma verwandelt hat, so wird sie zur klaren Lösung. Natriumnitrit färbt dieselbe unter Gasentwickelung erst braun, dann sofort schmutzig grün und fällt grünlich-braune Flocken aus.

Bekanntlich hat Friedländer[2]) aus *o*-Aminobenzaldehyd mittels Salzsäure ein dem eben beschriebenen analog zusammengesetztes Condensationsproduct $2(C_6H_4[NH_2].CHO) - 1\,H_2O$ erhalten.

Resultat: 46 g Anthranil ergaben: 33—34 g Monomethylaminobenzaldehyd, 0.15 g Dimethylaminobenzaldehyd, 3.8 g Anhydro-methylaminobenzaldehyd, geringe Mengen Aminobenzaldehyd.

[1]) Diese Berichte 36, 1105 [1903]. Hr. Weitnauer hat an der empfehlenswerthen Methode von Lehner eine geringfügige, aber recht günstig wirkende Verbesserung angebracht, indem er die Substanz in einem sehr dünnwandigen, leicht zu blasenden, gewogenen Glastöpfchen mit flachem Boden unterbringt und durch momentanes Lüften des Korkes in das siedende Lösungsmittel einträgt. Das Töpfchen zerbricht leicht durch den Stoss des niedergleitenden Thermometers. Das Siedegefäss braucht auf diese Weise keinen Augenblick aus seiner ursprünglichen Lage entfernt zu werden.

[2]) Diese Berichte 17, 458 [1884].

Bei Wiederholung von Versuch II wäre es wohl angängig, die Behandlung mit Zinnchlorid zu unterlassen.

Versuch III: Methylirung des Orthoaminobenzaldehyds.

27.6 g in 200 ccm natriumtrocknem Aether gelöster Aminobenzaldehyd wurden unter Eiskühlung portionenweise mit 36 g reinem (im Vacuum destillirtem) Dimethylsulfat versetzt. Die gelbe Lösung schied sehr bald geringe Mengen weisser, flockiger Nädelchen, später ein scharlachrothes, zäh am Boden des Gefässes haftendes Harz H ab.

Die von Letzterem nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur abgegossene Flüssigkeit wurde mit 50 ccm doppeltnormaler Natronlauge unterschichtet und auf dem Wasserbade vom Aether befreit; während dieser Operation fiel ein hellrothes, sich in dem ätherfreien Rückstand beim Schütteln fast vollständig wieder lösendes Oel aus; da die Flüssigkeit noch sauer reagirte, wurden nochmals 50 ccm Natronlauge hinzugefügt. Dann wurde, unbekümmert um das neuerdings ausgeschiedene, beim Abkühlen theilweise erstarrende Oel — ein Dampfstrom durch die Lösung gesendet, welcher unter Hinterlassung eines braunen, colophoniumähnlichen Harzes R ein gelbes, leicht bewegliches Oel mit sich nahm. Das Destillat wurde erschöpfend ausgeäthert und das ätherische Extract vier Mal mit je 5—10 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung einige Zeit durchgeschüttelt (ätherische Schicht = AO); die im ersten Bisulfitauszug befindlichen weissen Nadeln wurden abfiltrirt, mit Aether gewaschen (Aether mit AO vereinigt) und das Filtrat mit den drei folgenden Extracten vermischt.

Das krystallisirte Additionsproduct verwandelte sich unter der Einwirkung wässriger Pottaschelösung in ein hellgelbes Oel, welches mit Dampf abgeblasen, mit ganz reinem Aether gesammelt und mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurde. Es betrug 0.55 g und stellte, wie das Ergebniss der folgenden Analyse beweist, reinen

o-Dimethylamino-benzaldehyd, $C_6H_4[N(CH_3)_2].CHO$,

dar:

0.1785 g Sbst.: 0.4752 g CO_2, 0.1196 g H_2O.

$C_9H_{11}NO$. Ber. C 72.50, H 7.38.

Gef. » 72.60, » 7.44.

Mittels salpetriger Säure und α-Naphtolat nachweisbare Spuren von *o*-Aminobenzaldehyd beeinflussten das Analysenresultat nicht.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmten genau mit denen des Dimethylaminobenzaldehyds aus Anthranil überein. Das Stannichloridsalz fiel in weissen, direct reinen Nadeln (0.22 g, Schmp. 228°) aus, als eine Lösung von 0.1 g des Oeles in verdünnter Salzsäure in eine concentrirt-salzsaure Lösung von 0.2 g Zinntetrachlorid eintropfte; es

wurde mit einem aus Anthranil und Dimethylsulfat dargestellten Präparat bei directem Vergleich identisch befunden.

Zur weiteren Identificirung dienten die Sublimatverbindung und das *p*-Nitrophenylhydrazon vom Schmp. 190.5—191°. Letzteres wurde analysirt:

0.1125 g Sbst.: 0.2608 g CO_2, 0.0606 g H_2O.

$C_{15}H_{16}N_4O_2$. Ber. C 63.38, H 5.63.

Gef. » 63.22, » 5.93.

Das wässrige Filtrat der Krystalle des Dimethylaminobenzaldehyd-Sulfits gab bei der Zerlegung mit Kaliumcarbonat 0.25 g gelbes, leicht mit Dampf flüchtiges Oel — wie seine Reactionen zeigten, eine Mischung von Amino-, Monomethylamino- und vermuthlich auch Dimethylamino-Benzaldehyd.

o-Monomethylamino-benzaldehyd, $C_6H_4(NH.CH_3).CHO$.

Das anfangs erwähnte, scharlachrothe Harz H wurde beim Erhitzen mit (hinreichenden Mengen) doppeltnormaler Natronlauge unter Rückflusskühlung hellgelb und krystallinisch und gab nach dieser Behandlungsweise an strömenden Wasserdampf ein Oel ab, welches in oben beschriebener Weise der Einwirkung von Natriumbisulfit unterworfen wurde. Man erhielt wieder eine ätherische Lösung (HB), Bisulfitlösung und Sulfitkrystalle. Letztere lieferten bei der Zerlegung mit Pottasche 0.2 g eines Gemisches von Dimethylaminobenzaldehyd und ziemlich viel Aminobenzaldehyd, während die aus der Bisulfitlösung regenerirten Basen (0.3 g) noch Monomethylaminobenzaldehyd enthielten.

Das zwei Mal mit Wasser gewaschene Aetherextract HB hinterliess 0.9 g eines öligen, mit wenig gelben Flocken durchsetzten Rückstandes; er wurde in wenig Aether aufgenommen, filtrirt und nach Entfernung des Lösungsmittels mit dem Rückstand von AO (0.8 g), sowie mit einem auf gleichartige Weise bei einem zweiten Versuch erhaltenen Oel (1.1 g) vereinigt. Da diese 2.8 g nach Ausweis der α-Naphtolreaction ziemlich viel *o*-Aminobenzaldehyd enthielten, wurden sie nochmals längere Zeit mit Bisulfitlösung durchgeschüttelt, mit wenig Aether gesammelt und der Dampfdestillation unterworfen. Unter Hinterlassung von wenig bräunlichem Harz gingen 1.5 g eines gelben, aus reinem Monomethylaminobenzaldehyd bestehenden Oeles über. Es löste sich leicht in verdünnter Salzsäure, lieferte ein ölig ausfallendes, die Liebermann'sche Reaction in typischer Weise zeigendes Nitrosamin und schied beim Verreiben mit gesättigter, wässriger Sublimatlösung ein prächtig krystallinisches, goldgelbes Quecksilbersalz ab. Als 0.2 g in verdünnter Salzsäure gelöst und in eine Lösung von 0.2 g Stannichlorid eingetragen wurden, fielen 0.38 g

ganz schwach rosa gefärbte, fast weisse Krystalle aus, welche bei 208—209° (Bad 200°) unter Aufschäumen schmolzen, diese Eigenschaft auch beim Umkrystallisiren behielten und sich mit dem aus Anthranil dargestellten Chlorostannat des Monomethylaminobenzaldehyds durchweg identisch zeigten — namentlich darin, dass sie durch Wasser momentan unter Gelbfärbung dissociirt wurden. Auch die Abhängigkeit des Schmelzpunkts von der Erhitzungsart sowie die der Verflüssigung vorangehende Färbung war bei beiden Präparaten die nämliche.

Um schliesslich jeden Zweifel an der Identität zu beseitigen, habe ich 0.4 g des gelben Oeles mit 0.8 g Alkohol und 0.3 g Phenylhydrazin behandelt und 0.55 g eines Phenylhydrazons in Form schwach gelblicher, fast farbloser, seideglänzender Nadeln erhalten, welche — genau wie das aus Anthranil stammende Präparat (s. oben) und wie die Mischung beider — bei 124.5—125.5° zu einer nicht ganz klaren, am oberen (der Luft ausgesetzten) Rand sich bräunenden Flüssigkeit schmolzen. Sie zeigten folgende Zusammensetzung:

0.1262 g Sbst.: 0.3464 g CO_2, 0.0758 g H_2O. — 0.0984 g Sbst.: 17 ccm N (17°, 714 mm).

$C_{14}H_{15}N_3$. Ber. C 74.66, H 6.66, N 18.66.
Gef. » 74.86, » 6.67, » 18.77.

Condensationsproduct.

Die nach der Dampfdestillation des Harzes H zurückbleibenden gelben Krystalle (19.75 g, Schmp. 230—232°), liessen sich durch viertelstündige Extraction mit 200 ccm siedendem Alkohol von gefärbten und harzigen Beimengungen befreien und blieben dann in einer Menge von 12.1 g (Schmp. ca. 250°) in fast ungefärbtem Zustande auf dem Filter zurück. Sie sind in Alkohol, Aether, Amylalkohol auch in der Hitze schwer löslich und wurden aus siedendem Anisol, welches 0.25 g ziegelrothes Pulver zurückliess, bis zur Schmelzpunktsconstanz umkrystallisirt. Verflüssigung tritt bei 287.5—289.5° ein (Bad 245°, Faden bis 250° im Bad), die Schmelze wird aber erst bei 290.5° ganz klar. Schwach gelbliche, feine, mattglänzende Kryställchen. Ausbeute an Analysenmaterial etwa 4 g.

0.1377 g Sbst.: 0.3953 g CO_2, 0.0701 g H_2O. — 0.1005 g Sbst.: 11 ccm N (15.5°, 719 mm). — 0.1428 g Sbst.: 0.4082 g CO_2, 0.0712 g H_2O. — 0.1251 g Sbst.: 14 ccm N (15.5°, 710.5 mm).

Gef. C 78.29, 78.24. H 5.65, 5.55. N 12.07, 12.15.

Ueber die Natur dieses bisher garnicht untersuchten Condensationsproducts kann ich nichts Bestimmtes aussagen. Die mitgetheilten Analysenzahlen stimmen annähernd, aber nicht genau zur Formel

$C_{23}H_{21}N_3O$, für welche sich berechnet: C 77.75, H 5.91, N 11.83. Dass der Körper durch Zusammentritt von zwei Molekeln Monomethylaminobenzaldehyd und einer Molekel Aminobenzaldehyd unter Elimination von zwei Molekeln Wasser entstanden ist (was die Formel $C_{23}H_{21}N_3O$ vermuthen lassen würde), erscheint mir auf Grund seiner Eigenschaften nicht wahrscheinlich.

Das am Anfang von Versuch III erwähnte colophoniumähnliche Harz R enthielt dasselbe Condensationsproduct vom Schmp. 287.5—289.5° und amorphe Materien unbekannter Natur.

Ich zweifle nicht, dass sich die Methode der Methylirung des *o*-Aminobenzaldehyds noch erheblich wird vervollkommnen lassen. Mir kam es nur auf Feststellung der Thatsache an, dass die Methylirungsproducte von Anthranil und von *o*-Aminobenzaldehyd identisch sind.

Der monomethylirte und ebenso der (voraussichtlich aus Anthranil und Diäthylsulfat leicht herstellbare) monoäthylirte Orthoaminobenzaldehyd sollen im hiesigen Laboratorium genauer untersucht werden.

Den HHrn. Dr. Emil Reber und besonders Dr. Leo Rudolf, welche mich bei vorliegender Arbeit auf das vortrefflichste unterstützt haben, spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Zürich, analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

151. S. F. Acree: Ueber *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Darstellung des *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinols war nicht nur deshalb von Interesse, weil sie eine bisher vorhandene Lücke in der Reihe recht werthvoller Verbindungen ausfüllt, sondern sie erschien auch aus dem Grunde wünschenswerth, weil die so gewonnenen Producte und deren Derivate in sehr naher Beziehung stehen zu Farbstoffen wie Rosanilin und Rosolsäure, ferner den Phtaleïnen, Fluoresceïnen und Rhodaminen.

Acree[1]) hat in einer unter der Leitung von Nef begonnenen Arbeit gezeigt, dass Phenyl-, *p*-Tolyl- und *α*-Naphtyl-Natrium leicht mit Ketonen, Estern und Alkylhaloïden condensirt werden können, wobei Carbinole, Ketone und Alkylbenzole entstehen. Die Darstellung der in der Ueberschrift genannten Tolyl-diphenyl-carbinole wurde daher aus den angeführten Gründen schon im Jahre 1900 in Angriff ge-

[1]) Amer. chem. Journ. 29, 588.

nommen, musste aber leider unterbrochen werden, bevor sie zu Ende geführt werden konnte. Das *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol wurde bei der Umsetzung von Phenylnatrium mit Phenyl-*p*-tolyl-keton erhalten, und bildete sich ferner bei der Einwirkung von *p*-Tolylnatrium auf Benzophenon. Die Oxydation der Verbindung führte zu der bei 200° schmelzenden Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure, wodurch die angenommene Constitution als zutreffend erwiesen ist:

$$C_6H_5.Na + CH_3.C_6H_4.CO.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C(ONa).C_6H_4.CH_3$$
$$CH_3.C_6H_4.Na + C_6H_5.CO.C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C(ONa).C_6H_4.CH_3$$
$$(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.CH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.COOH.$$

In der Zwischenzeit ist nunmehr gefunden worden, dass *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol auch sehr leicht durch Einwirkung von *o*-, *m*- und *p*-Tolyl-magnesiumbromid auf Benzophenon synthetisirt werden können.

E. und O. Fischer[1]) haben als *m*-Tolyl-diphenyl-carbinol eine Verbindung beschrieben, welche sie durch Oxydation von *m*-Tolyl-diphenyl-methan gewannen. Da die von ihnen erwähnte Substanz bei 150°, das nach meiner Methode dargestellte Präparat jedoch schon bei 65° flüssig wird, so scheint mir die Vermuthung zulässig, dass E. und O. Fischer an Stelle des vermutheten Carbinols den *m*-Diphenylmethyl-benzylalkohol, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CH_2.OH$, vor sich gehabt haben. Dies würde auch viel besser mit der folgenden Thatsache im Einklang stehen: Die bei der Oxydation des *m*-Tolyl-diphenyl-methans sich zuerst bildende Carbonsäure ist die Triphenylmethan-*m*-carbonsäure[2]), aus welcher dann bei weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels die Triphenylcarbinol-*m*-carbonsäure hervorgeht. Diese Beobachtung zeigt, dass die Methylgruppe in *m*-Stellung meist leichter oxydirt wird als die Methenylgruppe, und macht es um so wahrscheinlicher, dass in der von E. und O. Fischer erhaltenen Verbindung sich die Hydroxylgruppe in der *m*-ständigen Methylgruppe befinden wird.

Da die erwähnten Carbinole zu gewissen anderen Verbindungen in Beziehung stehen, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin, so erschien es mir im Hinblick auf eine vor kurzem veröffentlichte Abhandlung von Bistrzycki und Gyr[3]) zweckmässig, meine bisherigen Ergebnisse schon jetzt mitzutheilen, um mir die ungestörte Fortführung meiner Versuche zu sichern.

---

[1]) Ann. d. Chem. 194, 283.
[2]) Vergl. Meyer-Jacobson, Lehrbuch, II, 2, 152.
[3]) Diese Berichte 37, 655 [1904].

Experimentelles.

p-Tolyl-diphenyl-carbinol, $(C_6H_5)_2(CH_3.C_6H_4)C.OH$.

Diese Verbindung habe ich zuerst durch Einwirkung von Phenylnatrium auf Phenyl-*p*-tolyl-keton und dann auch aus *p*-Tolylnatrium und Benzophenon erhalten. Da ihr Schmelzpunkt (74°) dem des *p*-Tolyl-diphenyl-methans (71°) äusserst nahe liegt, und eine Analyse erst später ausgeführt wurde, glaubte ich anfangs, das *p*-Tolyl-diphenyl-methan unter Händen zu haben[1]). Eine im vorigen Sommer ausgeführte Analyse zeigte jedoch, dass thatsächlich *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol vorlag. Die Thatsache, dass der Schmelzpunkt der *p*-Verbindung sehr erheblich tiefer liegt als bei dem *o*-Derivat (98°, vergl. weiter unten), erscheint mir als Ausnahme von der bekannten Regelmässigkeit recht beachtenswerth.

Das *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol wurde nunmehr durch Einwirkung von *p*-Tolylmagnesiumbromid auf Benzophenon synthetisirt. Zu der aus 10 g *p*-Bromtoluol dargestellten ätherischen Lösung von *p*-Tolylmagnesiumbromid wurden 8 g Benzophenon hinzugefügt und das Gemisch dann 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die so erhaltene Lösung wurde in kalte, verdünnte Schwefelsäure, die sich in einem Scheidetrichter befand, eingegossen und gut durchgeschüttelt. Hierauf wurde die ätherische Schicht mit Natriumsulfat getrocknet, der Aether verdunstet und der Rückstand im Vacuum destillirt. Zunächst ging eine kleine Menge Benzophenon über, dann folgte unter 20 mm Druck bei 220—250° der Haupttheil. Letztere Fraction wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und besass dann den Schmp. 73—74°. Die Ausbeute an reinem *p*-Tolyl-diphenyl-carbinol betrug 3.25 g. Mit concentrirter Schwefelsäure gab das Product eine grünlich gelbe Färbung, welche beim Zusatz von Wasser wieder verschwand.

Als 0.5 g des Carbinols im zugeschmolzenen Rohr mit 20-proc. Salpetersäure 24 Stdn. auf 150—160° erhitzt wurden, entwich beim Oeffnen des Rohres eine erhebliche Quantität Gas. Das Reactionsproduct wurde in Aether aufgenommen und diese Lösung mit Soda ausgeschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schieden sich 0.2 g Triphenylcarbinol-*p*-carbonsäure, $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.COOH$, ab. Die Säure wurde durch ihren bei 200° liegenden Schmelzpunkt wie auch mit Hülfe ihres unlöslichen Baryumsalzes mit der bereits bekannten Verbindung[2]) identificirt.

0.1850 g Sbst.: 0.5930 g CO_2, 0.1140 g H_2O. — 0.1536 g Sbst.: 0.4918 g CO_2, 0.0926 g H_2O.

---

[1]) Acree, Amer. chem. Journ. 29, 603.

[2]) Oppenheimer, diese Berichte 19, 2029 [1886].

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.52, H 6.63.
Gef. » 87.43, 87.32, » 6.84, 6.70.

o-Tolyl-diphenyl-carbinol.

18 g Benzophenon wurden zu einer ätherischen Lösung von *o*-Tolylmagnesiumbromid, welche aus 25 g *o*-Bromtoluol hergestellt war, hinzugefügt und das Gemisch 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die infolge Abscheidung der Magnesiumdoppelverbindung erstarrte Masse wurde dann in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und im Scheidetrichter mit der Säure gut durchgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Schicht hinterliess beim Eindampfen einen Rückstand, der im Vacuum unter 24 mm Druck fractionirt wurde. Unterhalb 240° ging hierbei nur ein kleiner Antheil über, die Hauptfraction folgte bei 240—245°, während ein geringer Nachlauf zwischen 250—300° übersiedete. Die mittlere Fraction wurde aus Ligroïn umkrystallisirt und schmolz dann bei 98°. Die Substanz, von welcher 8 g in völlig reinem Zustande erhalten wurden, ist sehr leicht löslich in Benzol und Aether, aber wenig löslich in kaltem Ligroïn. Mit concentrirter Schwefelsäure giebt sie eine gelbe, beim Zufügen von Wasser wieder verschwindende Färbung.

0.1505 g Sbst.: 0.4810 g CO_2, 0.0905 g H_2O.

$C_{20}H_{18}O$. Ber. C 87.52, H 6.63.
Gef. » 87.17, » 6.68.

m-Tolyl-diphenyl-carbinol.

Benzophenon (12 g) wurde zu einer ätherischen Lösung von *m*-Tolylmagnesiumbromid, die aus 20 g *m*-Bromtoluol gewonnen war, hinzugefügt und mit dieser 5 Stunden gekocht. Schliesslich wurde das inzwischen erstarrte Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, die ätherische Schicht mit Natriumsulfat gut getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand unter 19 mm Druck fractionirt. Hierbei ging ein geringer Vorlauf bis 240° über. Die bei 240—245° siedende Hauptmenge wurde aus Ligroïn umkrystallisirt, worauf sie bei 65° schmolz. Die Ausbeute betrug 8 g. Das *m*-Tolyl-diphenyl-carbinol wurde auch durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *m*-Toluylsäure-äthylester dargestellt. Das auf diese Weise erhaltene Product erwies sich als völlig identisch mit dem nach der oben beschriebenen Methode dargestellten *m*-Tolyl-diphenyl-carbinol. Das Carbinol ist etwas hygroskopisch. Beim Vermischen mit concentrirter Schwefelsäure trat eine röthlich-gelbe Färbung auf, welche sich durch Zufügen von Wasser wieder zum Verschwinden bringen liess.

0.2033 g Sbst.: 0.6513 g CO_2, 0.1270 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O$. Ber. C 87.52, H 6.63.
Gef. » 87.88, » 6.94.

m-Brom-toluol.

Ueber die Darstellung des *m*-Brom-toluols nach dem Verfahren von Sandmeyer liegen Literaturangaben bisher nicht vor. Da das *m*-Toluidin jetzt jedoch zu erheblich billigerem Preise als früher käuflich ist, habe ich diese Substanz nunmehr zur Gewinnung von *m*-Bromtoluol verwerthet. Das folgende Verfahren ergiebt eine gute Ausbeute (50—75 pCt der Theorie), ist rasch auszuführen und darf deshalb zur Darstellung von *m*-Brom-toluol und anderen Brombenzol-Derivaten empfohlen werden.

50 g *m*-Toluidin wurden in 200 g Bromwasserstoffsäure der Dichte 1.49 gelöst; beim Abkühlen krystallisirt dann das Bromhydrat der Base aus. Fügt man jedoch nunmehr 35 g Natriumnitrit, in ungefähr 50 ccm Wasser gelöst, langsam unter Schütteln und Kühlen hinzu, so klärt sich die Flüssigkeit wieder völlig. Die so gewonnene Diazoniumsalzlösung trägt man allmählich in eine auf 100° erhaltene, in einem Kolben mit Rückflusskühler befindliche Lösung ein, welche aus 150 g Bromkalium, 50 g Cuprobromid, 30 ccm Bromwasserstoffsäure vom spec. Gewicht 1.49 und 250 ccm Wasser bereitet ist. Hierbei erfolgt eine sehr reichliche Entwickelung von Stickstoff, und das *m*-Bromtoluol sammelt sich als Schicht über der Flüssigkeit an. Das Oel wurde abgetrennt, gut mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und dann noch mit Natronlauge gewaschen. Hierdurch gelingt es, etwa noch unverändertes *m*-Toluidin und als Nebenproduct entstandenes *m*-Kresol zu entfernen. Die Ausbeute an mit festem Aetzkali getrocknetem *m*-Bromtoluol betrug 47—56 g.

Nach dem gleichen Verfahren habe ich noch *o*- und *p*-Bromtoluol (Ausbeute 40—75 pCt.), sowie Brombenzol (Ausbeute 80 pCt.) dargestellt. An Stelle der Bromwasserstoffsäure kann auch Schwefelsäure verwendet werden; die Ausbeuten sind dann aber nicht so gut, da sich gleichzeitig erheblich mehr Phenole bezw. Kresole und Azokörper als Nebenproducte bilden. Verbindet man den Kolben mit einem abwärts gerichteten Kühler und treibt während der Reaction einen Dampfstrom durch die Flüssigkeit, so lässt sich wesentlich an Zeit sparen, da Brombenzol und die Bromtoluole sich alsdann fast ebenso rasch, wie sie entstehen, verflüchtigen. Die erwähnte Maassnahme ist speciell für die Darstellung des Brombenzols zu empfehlen.

Berlin, I. Chem. Inst. der Universität. 27. Februar 1904.

152. S. F. Acree: Berichtigung.

(Eingegangen am 2. März 1904.)

In einer vor kurzem[1]) veröffentlichten Abhandlung habe ich unter anderem mitgetheilt, dass aus dem Silbersalz der Phenylsemicarbazid-α-carbonsäure und Jodäthyl sich der Aethylester genannter Säure bildet. Inzwischen ist jedoch bemerkt worden, dass das für diesen Versuch verwendete Präparat bereits eine kleine Menge des betreffenden Esters enthielt. Ich bitte deshalb, den auf den Alkylirungsversuch bezüglichen Passus meiner citirten Abhandlung zu streichen. Die Versuche sollen mit völlig reinem Silbersalz bereits in allernächster Zeit wiederholt werden.

Berlin, I. Chem. Institut der Universität.

---

[1]) Diese Berichte 37, 622 [1904].

Berichtigungen.

Jahrgang 37, S. 661, 127 mm v. o. lies: »0.2688 g« statt »0.2638 g«.

» 37, » 663, 91 mm v. o. lies: »Reaction[3]) darstellen« statt »Reaction darstellen«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.

Sitzung vom 14. März 1904.

Vorsitzender: Hr. J. H. van't Hoff, Vicepräsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 9. März 1904.

Wie der Vorsitzende sodann berichtet, ist vom geschäftsführenden Ausschuss der Internationalen Vereinigung für gewerblichen Rechtsschutz der Geschäftsstelle die Mittheilung zugegangen, dass der VII. Internationale Congress für gewerblichen Rechtsschutz in der Zeit vom 24.—30. Mai 1904 in Berlin stattfinden wird. Anmeldungen, sowie sonstige Anfragen und Mittheilungen in Bezug auf den Congress sind an den General-Secretär der genannten Vereinigung, Hrn. Dr. Albert Osterrieth, Berlin, Wilhelmstr. 57—58, zu richten.

Als ausserordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Tappen, H., Berlin;
Smith, Prof. H. M., Syracuse;
Baker, H. B., Oxford;
Lambert, B., » ;
Gerngross, O., Berlin;
Altschul, Dr. J., » ;
Doerinckel, F., Göttingen;
Henkel, H., Berlin.

Als ausserordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Mouson, Georg, Hôtel Walfisch, Erlangen (durch O. Fischer und M. Busch);
» Düll, Prof. Dr. Ernst, Königinstr. 8, II, München (durch P. Groth und A. Lipp);
» Kailan, Dr. Anton, Rechte Bahngasse 8, Wien III (durch J. Colman und B. Fels);
» Dreymann, Carl, i. Fa. C. Dreymann & Co., 21 Via Montesoglio, Turin (durch M. Fileti und G. Ponzio);
» Steinach, H., Ingenieur, Briennerstr. 8/I, München (durch R. Escales und A. Frank-Kamenetzky);
» Vogel, Director Dr. Hans, Weihenstephan bei Freising (durch P. Jacobson und R. Stelzner);
» Pick, Dr. Ernst P., Krankenhaus »Rudolfsstiftung«, Wien III (durch F. Hofmeister und O. von Fürth);

Hr. Kopp, Emile, Städt. Chemieschule, Mülhausen i. E. (durch E. Noelting und P. Jacobson);

» Benz, Dr. G., Vorsteher des chem.-techn. Laboratoriums und städt. Untersuchungsamtes, Heilbronn (durch C. Hell und H. Bauer);

» Eduardoff, Fritz, Alpenquai 30, Zürich (durch P. Pfeiffer und W. Dilthey);

» Boelsing, Dr. Friedrich, Chemiker der Firma Chuit, Naef & Cie, Genf (durch Ph. Chuit und J. Tafel);

» Fritz, Felix, Wilhelmstr. 44, Gr.-Lichterfelde (durch C. Liebermann und H. Simonis);

» Isherwood, Dr. P. C. C., pr. Adr. J. Bush & Co., Ld., Ash Grove, Hackney, London NE. (durch O. Silberrad und J. T. Hewitt);

» Nelson, John M., Rose Polytechnic Institute, Terre Haute, Ind., U. S. A. (durch J. White und S. Avery);

» Linden, Dr. C. H. van der, Parkweg 185, Amsterdam
» Maanen, H. van, Bleienburgkade 12 } Utrecht
» Winkler, J., Vaartsche Str. 4 bis. } Utrecht
} (durch E. Cohen und P. van Romburgh);

» Hofmann, Dr. Friedrich, Bellealliancеplatz 6a, Berlin SW. (durch H. Byk und A. Byk);

» Friedmann, Dr. Ernst, Vogesenstr. 30 part., Strassburg i. Els. (durch O. Günther und F. Strauss);

Frl. Thomas, Beatrice, 200 Bristol Rd., Birmingham,
Hr. Horton, E., 8 Oxford Str., Chelsea, London SW.,
} (durch William A. Davis und R. Stelzner);

» Reyst, Dr. J. J., Niuwe Ryn 66, Leiden,
» Eck, J. J. van, Haagweg 65, »
» Nydam, H. W. M., Burgwal 5, Delft,
} (durch H. P. Wysman und A. P. N. Franchimont).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1731. Walden, P. Wilhelm Ostwald, Leipzig 1904.
1732. Michael, A. Ueber einige Gesetze und deren Anwendung in der organischen Chemie. Tufts College, Mass.

Der Vorsitzende: J. H. van't Hoff.

Der Schriftführer: C. Schotten.

Auszug aus dem

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 9. März 1904.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: E. Buchner, A. Bannow, S. Gabriel, C. Harries, J. H. van't Hoff, J. F. Holtz, F. Mylius, A. Pinner, R. Pschorr, C. Schotten, H. Wichelhaus, W. Will, A. Wohl, sowie der General-Secretär Hr. P. Jacobson und der Verwaltungs-Secretär Hr. R. Stelzner.

39. Dem Vorstand ist von dem Herrn Präsidenten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes die folgende, vom 23. Februar datirte Zuschrift zugegangen:

»Die Bemühungen der Deutschen chemischen Gesellschaft zur Herbeiführung einer einheitlichen Grundlage für die Berechnung der Atomgewichte haben neuerdings zu dem Ergebniss geführt, dass von der engeren internationalen Atomgewichts-Commission, bestehend aus den Herren Clarke, Seubert und Thorpe, für das Jahr 1903 (vergl. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 36 [1903], S. 5—10) zwei Tabellen in Vorschlag gebracht worden sind, die eine berechnet auf der Grundlage Sauerstoff = 16, die andere auf derjenigen Wasserstoff = 1. Die Commission ging hierbei von der Erwägung aus, dass die Zeit für eine bestimmte und förmliche Entscheidung der grundlegenden Frage nach der Basis der Atomgewichte noch nicht reif sei, und dass es einer zukünftigen Entwickelung vorbehalten bleiben müsse, welche von beiden Normen als die zweckmässigere zu wählen sei.

In der gleichen Weise sind von der Commission, der inzwischen Herr Moissan beigetreten ist, für das Jahr 1904 wiederum zwei Atomgewichts-Tabellen veröffentlicht worden (vergl. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 37 [1904], S. 7—10). Dieser wenn auch nur vorläufige Ausgang entspricht indessen keineswegs den Erwartungen, welche zu den Erörterungen über die Atomgewichtseinheit Veranlassung gegeben haben, und welche vor allem darauf gerichtet waren, eine für alle Chemiker verbindliche Einheit zu vereinbaren.

Die Aufgabe schien einer glücklichen Lösung nahe zu sein, als die auf eine Anregung des Kaiserlichen Gesundheitsamtes von der Deutschen chemischen Gesellschaft am 1. December 1897 eingesetzte Atomgewichts-Commission, welcher die Herren Landolt, Ostwald und Seubert angehörten, sich auf die Sauerstoffgrundlage einigte und eine Tabelle der Atomgewichte für den allgemeinen Gebrauch vorschlug, welche auf Grund des Atomgewichts des Sauerstoffs = 16 berechnet war (vergl. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 31 [1898], S. 2761—2768).

Eine auf dieser Grundlage berechnete Tabelle ist später in den Berichten der Deutschen chemischen Gesellschaft in den ersten Heften der Jahrgänge 1899 und 1900 von neuem veröffentlicht worden, und diese Atomgewichtszahlen schienen somit einer allgemeinen Annahme sicher zu sein.

Auf den Widerspruch indessen, der in der Folge von einer Anzahl Chemiker gegen diese Zahlen erhoben wurde (vergl. u. a. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 33 [1900], S. 1847—1883; ferner auch 34 [1901], S. 4353—4384; 35 [1902], S. 1240, 4028—4030; 36 [1903], S. 3759—3766) ist es zurückzuführen, dass im Jahre 1901 der Atomgewichtstabelle der Deutschen chemischen Gesellschaft auch die auf Wasserstoff = 1 bezogene Zahlenreihe unter der Bezeichnung: »Didaktische Atomgewichte« hinzugefügt wurde. Wie eingangs erwähnt, wurde dann von der engeren internationalen Atomgewichts-Commission der Kernpunkt der Sache unentschieden gelassen und die Lösung der Aufgabe auf eine spätere Zeit verschoben (vergl. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft 36 [1903], S. 5—10).

Auf die wissenschaftlichen Gründe, welche für und gegen die Sauerstoffgrundlage = 16 vorgebracht worden sind, soll hier nicht eingegangen, sondern nur kurz darauf hingewiesen werden, zu welcher Verwirrung es führen muss, wenn auch in Zukunft die beiden Tabellen neben einander bestehen bleiben, und dass es aus praktischen Gründen nothwendig ist, die Entscheidung über die Wahl der Atomgewichtseinheit so bald als möglich herbeizuführen.

Während in einer Anzahl der in den letzten Jahren erschienenen Lehrbücher der Chemie die »Sauerstoff-Atomgewichte« aufgenommen sind, finden sich in anderen die Atomgewichte auf Wasserstoff = 1 bezogen. Es ist somit die Gefahr vorhanden, dass schon den Studirenden der Chemie der Gebrauch der verschiedenen Tabellen zur Gewohnheit und damit die Möglichkeit einer Einigung immer weiter hinausgerückt wird.

Bleiben in Zukunft die beiden Tabellen neben einander bestehen, so werden Verwechselungen und Irrthümer bei analytischen Arbeiten unausbleiblich sein. In dieser Hinsicht braucht nur darauf hingewiesen zu werden, dass es unter Umständen unmöglich sein kann, den wahren Gehalt einer Lösung zu erfahren, wenn dieser an der betreffenden Literaturstelle nur nach Gramm-Aequivalenten oder in Form von Normallösungen angegeben ist, oder dass es bei einem Vergleiche der Resultate verschiedener Untersuchungen einer fortwährenden Umrechnung bedarf, wenn der eine Forscher seine Ergebnisse auf die Wasserstoffeinheit, der andere auf die Sauerstoffgrundlage bezogen hat. Dies würde schliesslich dahin führen, dass man in Zukunft die Concentrationen von Lösungen und Titrirflüssigkeiten ständig auf Grund

beider Normen feststellen müsste, um so der erwähnten Schwierigkeit aus dem Wege zu gehen. Dieser Zustand muss jedoch als unpraktisch und unwissenschaftlich bezeichnet werden.

Die Anschauung, dass die Sauerstoffgrundlage der Wasserstoffeinheit vorzuziehen sei, scheint in letzter Zeit an Verbreitung zu gewinnen, wofür unter anderem auch die Thatsache spricht, dass diese Norm in eine grosse Anzahl von Lehrbüchern Eingang gefunden hat. Für das Kaiserliche Gesundheitsamt kommt hinzu, dass auf Grund der Beschlüsse der Deutschen Atomgewichts-Commission vom Jahre 1898 im Arzneibuch für das Deutsche Reich, 4. Ausgabe 1900, welches gegenwärtig noch in Kraft ist, die Atomgewichte auf Sauerstoff = 16 bezogen sind, sowie, dass der Commission Deutscher Nahrungsmittelchemiker, dem Verein Deutscher Chemiker und dem Verbande öffentlicher Chemiker die »Sauerstoff-Atomgewichte« zur Annahme und künftigen alleinigen Benutzung von seiten des Kaiserlichen Gesundheitsamts empfohlen worden sind. Das Gesundheitsamt ist somit nicht in der Lage, wenn es sich mit einer früheren Anordnung nicht in Widerspruch setzen soll, die »Sauerstoff-Atomgewichte« aufzugeben, zumal auch die gegenwärtige Ausgabe des Deutschen Arzneibuches voraussichtlich bis 1910 in Gültigkeit bleiben wird.

Dem Vorstande der Deutschen chemischen Gesellschaft erlaube ich mir daher zur Erwägung zu geben, ob es einem nochmaligen Versuche der Deutschen chemischen Gesellschaft nicht gelingen möchte, Einhelligkeit bezüglich der Basis der Atomgewichte unter den Chemikern herbeizuführen und die Grundlage Sauerstoff = 16 zu allgemeiner Annahme zu bringen«.

(gez.) Köhler.

Der Vorstand überweist diese Zuschrift der Atomgewichts-Commission der Deutschen chemischen Gesellschaft (vergl. Protocoll 1904, No. 4; diese Berichte 37, 6 [1904]).

Der Vorsitzende: E. Buchner.

Der Schriftführer: W. Will.

Mittheilungen.

153. H. Decker und Theodor Hock: Ueber einige Ammoniumverbindungen: Methylirung der *ms*-Phenyl-acridin-*o*-carbonsäure.

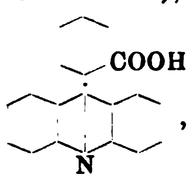
[Sechzehnte[1]) Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. März 1904; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Die erschöpfende Methylirung hat schon manchen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Constitution von Alkaloïden gegeben. Wenn diese Methode jedoch nicht noch grössere Bedeutung für den Abbau erlangt hat, so liegt es hauptsächlich daran, dass die Methylirung der einfachen Cyclamine noch nicht genügend studirt ist.

In Folgendem haben wir uns zur Aufgabe gemacht, das Verhalten der Carbonsäure eines einfachen Cyclamins in dieser Hinsicht zu untersuchen, denn Carbonsäuremethylester und Betaïne von Cyclaminen sind wiederholt unter den natürlichen Alkaloïden und ihren Oxydationsproducten aufgefunden worden.

In erster Linie wollten wir prüfen, ob die von dem Einen von uns gefundene Umlagerung der Cyclammoniumbasen in Oxydihydrobasen nicht auch bei den Carbonsäuren stattfindet, und ob nicht auch die Betaïne einer derartigen Umlagerung fähig sind. Zu diesem Zwecke erschien es uns von Wichtigkeit, das Betaïn so zu wählen, dass die voraussichtlich entstehende Oxydihydrobase ein tertiäres Carbinol und nicht ein secundäres sei, da sonst weitere Complicationen durch Oxydation zu Cyclaminon zu befürchten wären[2]). Diesen Bedingungen schien uns die *ms*-Phenylacridin-*o*-carbonsäure von Bernthsen[3]) (Acridyl-benzoësäure),



,

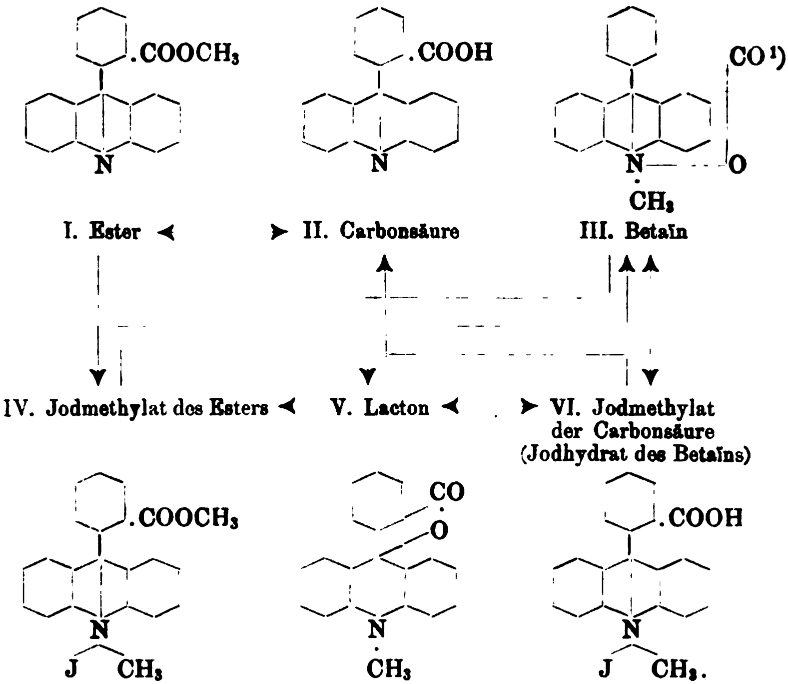
zu genügen, da die Dioxydihydrobasen der Phenylacridinreihe uns als beständige und gut krystallisirende Körper bekannt waren.

In der That erwies sich diese Wahl als glücklich, und es gelang, den Beweis für die vermuthete Umlagerung durch Darstellung des

[1]) Vergleiche diese Berichte 36, 1169 [1903].

[2]) Diese Berichte 36, 2568 [1903]. [3]) Ann. d. Chem. 224, 45.

Lactons der Oxydihydro-*N*-Methylphenylacridincarbonsäure (V) aus dem Betaïn der *N*-Methylphenylacridincarbonsäure (III) zu führen.



Als erstes Einwirkungsprodukt von Jodmethyl auf die Carbonsäure entsteht an Stelle des erwarteten Jodmethylats der Carbonsäure (VI), oder — nach einer anderen Bezeichnungsweise, die wir hier einhalten werden — des Jodhydrats des Betaïns, das isomere Jodhydrat des Methylesters. Aehnliches ist bereits bei den $\alpha_1\alpha$-substituirten Carbonsäuren der Pyridinreihe von H. Meyer[2]) beobachtet worden.

Die zweite Stufe der Methylirung, die Einwirkung von Jodmethyl auf den Methylester (I) verläuft normal unter Bildung des Jodmethylats des Letzteren (Form. IV). Wir haben einige, diesem Jodmethylate entsprechende, quartäre Salze dargestellt. Sie sind in Wasser mit gelbgrüner Fluorescenz löslich und gegen Bicarbonat beständig.

---

[1]) Seitdem Brühl's Annahme von der Flüchtigkeit der Betaïne durch Willstätter widerlegt ist, liegt auch kein Grund vor, für dieselben die monomolekulare Formel ohne weiteres anzunehmen; wir benutzen lediglich aus Bequemlichkeitsgründen überall das einfache Schema.

[2]) Diese Berichte 36, 614 [1904].

Mit Natronlauge erfahren die Substanzen eine allmähliche Entfärbung, und ein weisser Niederschlag fällt aus, der sich als Lacton der Oxydihydrocarbonsäure (V) erwies. Während dieses Vorganges haben mehrere Reactionen nach einander stattgefunden. Zuerst ist das quartäre Ammoniumhydroxyd in Freiheit gesetzt worden und hat sich unter Abspaltung von Methylalkohol zu dem Betaïn (III) verseift. Diese innerhalb des Moleküls sich mit so grosser Leichtigkeit abspielende Verseifung unter Bildung von Betaïn ist eine allgemeine Reaction, die bereits von A. W. Hofmann gelegentlich der Darstellung von Betaïn aus den Salzen des Triäthylglykocolläthylesters beobachtet worden ist. Das so entstandene Betaïn (III) ist sehr unbeständig und lagert sich sofort zum Lacton (V) um, was die Entfärbung und den Niederschlag bedingt.

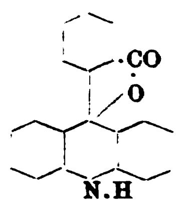
Das Lacton entspricht in der Acridinreihe dem Fluoran R. Meyer's[1]) in der Xanthenreihe. Es leitet sich vom Dihydroacridin ab und ist dementsprechend farblos.

In Säuren löst sich das Lacton äusserst leicht zu den grünfluorescirenden, gelben Lösungen der quartären Betaïnsalze (Typus VI). Auf diesem Umwege erhielten wir auch das gesuchte Jodmethylat der Carbonsäure (VI).

Mit Silberoxyd lässt sich aus demselben die neutrale, gefärbte Lösung des Betaïns gewinnen. Ehe man jedoch das Betaïn aus ihr in fester Form fassen kann, hat sie sich entfärbt und das Lacton ausgeschieden (III —➤ V). Dementsprechend geben auch alle Betaïnsalze mit Alkalien die Fällungen des isomeren Lactons (VI —➤ V).

Wie sich das Phenylacridinmethyliumhydroxyd in Oxydihydromethylphenylacridin umlagert, findet die Isomerisation des Anhydrids der Carbonsäure des Ersteren, des Betaïns, in das Anhydrid der Carbonsäure des Zweiten, das Lacton (III -➤ V), statt. Diese vollkommene Analogie erlaubt es auch ohne weiteres, dem Lacton die Formel V zu geben, in welcher der Lactonring in *meso*-Stellung eingreift.

Dadurch war auch das Ziel unserer Untersuchung erreicht und erwiesen, dass die Carbinolumlagerung der Cyclammoniumbasen auch



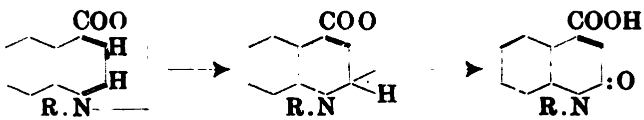
[1]) Eigentlich ist es ein *N*-Methylderivat des Körpers, der das Fluoran der Acridinreihe vorstellt. Derselbe würde aber sofort in die Carbonsäure (II) übergehen. Der von R. Meyer und Oppelt (diese Berichte 21, 3376 [1888]) aus Fluorescein und Ammoniak gewonnene Körper ist sein Diamidoderivat. Seinen Eigenschaften nach kommt ihm eher eine betaïnoïde Form zu. Hierher gehört noch das Flaveosin des D. R.-P. 49850. Die Farbstoffe der Patente 73334 und 75933 leiten sich theilweise vom Methylester (Form I), theilweise aber auch wahrscheinlich von den Formeln des Typus IV und VI ab.

bei den Carbonsäuren stattfindet und hier die specielle Form der Betaïn-Lacton-Umlagerung annimmt.

Dieses positive Resultat war um so interessanter, als die Betaïne der Pyridinreihe von verschiedenen Seiten untersucht worden sind, ohne dass die Carbinolumlagerung beobachtet worden wäre. Die Phenolbetaïne der Chinolinreihe[1]), sowie die der Isochinolinreihe sind, wie schon Claus und Howitz fanden, recht beständig, und es ist noch nicht gelungen, sie umzulagern. Hingegen ist es von den Chinolin-γ-carbonsäurebetaïnen[2]) (VII) (Cinchoninsäurebetaïne) bekannt, dass sie sich leicht zu Chinolon-γ-carbonsäuren (IX) oxydiren, und der Eine von uns hat schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen, dass hierin der Beweis der Oxydihydroumlagerung des Betaïns resp. der Chinolinumcarbonsäure liegt.

Ein Punkt ist jedoch in dieser Sache dunkel geblieben. Claus hatte nämlich beobachtet, dass die Betaïne (VII) sich in isomere Säuren umlagern, denen er den Namen »Alkylidencinchoninsäuren«[3]) gab, welche weiter zu Chinoloncarbonsäuren (IX) oxydirt wurden. Eine Zeit lang schien die Annahme Roser's, dies seien die *N*,α-Dihydrocinchoninsäuren, nicht unwahrscheinlich. Seitdem aber der Eine[4]) von uns gezeigt hatte, dass unter gleichen Bedingungen die *N*-Alkyloxydihydrochinoline nicht, wie angenommen wurde, in Alkylchinolone und Alkyldihydrochinoline, sondern in erstere und Alkyltetrahydrochinoline zerfallen, ist die Bildung der Dihydrocinchoninsäuren nicht mehr erklärlich. Dazu kommt noch, dass aus den Analysen der Umlagerungsproducte der Betaïne die Anwesenheit einer Oxydihydrosäure nicht zu ersehen ist. Nach den hier gewonnenen Resultaten scheint es, dass der Schlüssel zu diesen Thatsachen in der Annahme zu finden sein wird, die Claus'schen Alkylidencinchoninsäuren seien Lactone der *N*-Alkyl-α-Oxy-*N*,α-Dihydrochinolin-γ-carbonsäure (VIII), also wirklich den Betaïnen isomer, vielleicht mit weiter aus denselben entstehenden Tetrahydrocinchoninsäuren verunreinigt.

VII. VIII. IX.



Betaïn Lacton Chinolon.

[1]) Diese Berichte 36, 1169 [1903].

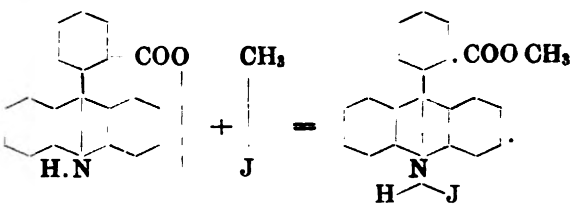
[2]) Journ. für prakt. Chem. [2] 47, 222 [1893].

[3]) Diese Säuren werden in den Hand- und Lehr-Büchern noch immer weiter als »Cinchoxinsäuren« mit der unrichtigen Formel beschrieben.

[4]) Diese Berichte 36, 2568 [1903].

Unterwirft man das nach zweimaliger Methylirung entstandene Lacton zum dritten Male dieser Behandlung, so entstehen wiederum die quartären Salze des *N*-methylirten Methylesters (V → VI). Es ist so der Kreis der Methylirungen geschlossen und eine Sprengung des Acridinringes nicht möglich. Das Lacton reagirt hier wie ein Betaïn, denn für Letztere hat Claus in der Chinolinreihe gefunden[1]), dass sie sich unter der Einwirkung von Jodmethyl glatt und leicht in analoge *N*-alkylirte Alkylester aufspalten.

Es sei hier noch bemerkt, dass die anfangs erwähnte abnorme Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbonsäure unter Bildung von Methylester dieser Betaïnsprengung analog erscheint, wenn man für die Carbonsäure eine betaïnartige Formel annimmt:



Für die betaïnoïde Form der Carbonsäure im festen Agregatzustande sprechen auch andere Gründe. Ihr kommt die gelbe Farbe der Phenylacridinsalze zu, während der Ester viel heller gelb, also wie das Phenylacridin, gefärbt ist. Das Natriumsalz der Carbonsäure aber ist beinahe farblos. Natürlich ist in Dampfform und eventuell in Lösung die normale Form anzunehmen.

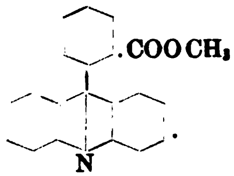
Das Studium der Betaïn-Lacton-Umlagerung und der Einwirkung von Jodmethyl auf Betaïne wird fortgesetzt, um die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Reactionen festzustellen.

Experimentelles.

Die *ms*-Phenyl-acridin-*o*-carbonsäure wurde nach dem von Bernthsen[2]) angegebenen Verfahren aus Phtalsäure und Diphenylamin gewonnen in Ausbeuten von 40—50 pCt. der Theorie. Sie sublimirt beinahe unzersetzt in gelben Nädelchen und schmilzt bei 347° ohne Gasentwickelung; einige Grade niedriger schwärzt sie sich.

[1]) Ann. d. Chem. 276, 288. [2]) a. a. O.

Methylester der *ms*-Phenyl-acridin-*o*-carbonsäure,



Wir erhielten zuerst das Jodhydrat dieses Esters, als wir die Carbonsäure mit Jodmethyl (4 Stunden bei 120°) behandelten, in der Absicht, das Jodmethylat darzustellen. Verwendet man unter gleichen Bedingungen das Natriumsalz der Carbonsäure, so entsteht der freie Methylester. Das methylschwefelsaure Salz des Esters erhält man beim Erwärmen der Säure mit Dimethylsulfat (1 Stdn. auf 120°). Die besten Resultate liefert die gebräuchliche Esterificirungsmethode: 1 g Säure wird mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol 2 Stdn. auf dem Wasserbade digerirt und giebt 0.85 g reinen Ester.

In Benzol und Alkohol ist der Ester sehr leicht mit gelber Farbe löslich, etwas weniger in Xylol, woraus man ihn in strahligen, zusammengewachsenen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 173° erhält. Er sublimirt unzersetzt.

0.1350 g Sbst.: 0.4000 g CO_2, 0.0596 g H_2O.

$C_{21}H_{15}NO_2$. Ber. C 80.52, H 4.83.

Gef. » 80.81, » 4.94.

Die Lösungen des Esters in Säuren sind gelb und zeigen grüne Fluorescenz, wie die Salzlösungen des Phenylacridins. Gleich den Salzen des Letzteren, zeigen auch diejenigen des Esters die Tendenz, in neutralen Lösungen durch Alkohol oder Wasser in die Componenten zerlegt zu werden. Bicarbonat fällt den Ester dementsprechend vollständig aus den Lösungen seiner Salze.

Kocht man den Ester mit Natronlauge, so geht allmählich alles in Lösung unter Verseifung zur Carbonsäure und Auftreten der für die Alkalisalze derselben eigenthümlichen blauen Fluorescenz. Nach 4-stündigem Kochen fällt Salzsäure reichliche Mengen Carbonsäure aus.

Mit concentrirter Schwefelsäure giebt der Ester, wie alle hier beschriebenen Verbindungen die Acridinreaction (gelbe Lösung mit grüner Fluorescenz).

Das **Jodhydrat des Esters** ist, wie gesagt, das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbonsäure; da es aber mit Wasser oder Alkohol stets freien Ester abscheidet, ist es schwer, auf diesem Wege ein reines Präparat zu erzielen. Man erhält es besser, indem man eine concentrirte Lösung von methylschwefelsaurem Methylester in der Wärme mit einer gesättigten Jodkaliumlösung versetzt. Es krystallisirt in fächerförmig angeordneten, derben

Krystallen von dunkelrother Farbe und schmilzt unter Gasentwickelung und Zersetzung bei 228—230°.

0.1629 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.3367 g CO_2, 0.0526 g H_2O. — 0.2459 g Sbst.: 8.1 ccm N (21°, 724 mm).

$C_{21}H_{16}NO_2J$. Ber. C 57.23, H 3.66, N 3.16.

Gef. » 57.29, » 3.66, » 3.57.

Das Pikrat des Methylesters wird von alkoholischer Pikrinsäure in Form von gelben, körnigen Krystallen gefällt. Aus warmem Alkohol krystallisirt, schmilzt es bei 241°, nachdem es schon bei ca. 220° dunkel geworden ist. Es enthält kein Krystallwasser und giebt, bei 120° getrocknet, folgende Zahlen:

0.1009 g Sbst.: 0.2198 g CO_2, 0.0325 g H_2O.

$C_{27}H_{18}O_9N_4$. Ber. C 59.47, H 3.36.

Gef. » 59.47, » 3.60.

Das Bichromat des Esters wurde aus der warmen essigsauren Lösung mit Kaliumbichromat in glänzenden, orangefarbenen Blättchen gewonnen, die 1 Mol. Wasser enthalten. Wasserfrei schmilzt es bei 147° zu einer hellen Flüssigkeit, die sich erst bei 160° schwärzt.

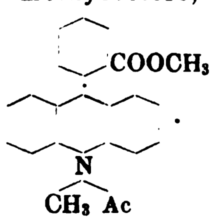
0.1973 g Sbst. verloren bei 110° 0.0037 g H_2O: 0.2014 g Sbst.: 0.0042 g H_2O.

$C_{42}H_{34}O_{12}N_2Cr_2$. Ber. H_2O 2,08. Gef. H_2O 1.89, 2.09.

0.1938 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0341 g Cr_2O_3.

$C_{42}H_{32}O_{11}N_2Cr_2$. Ber. Cr 12.83. Gef. Cr 12.04.

Salze des *N*-Methyl-*ms*-Phenyl-acridinium-*o*-carbonsäure-methylesters,



Das methylschwefelsaure Salz des *N*-methylirten Methylesters entsteht in guter Ausbeute, wenn man den Ester mit einem geringen Ueberschuss von Dimethylsulfat (2 Stdn., 120°) erwärmt. Die glasklare, dunkelgelbe Schmelze löst sich zu einer gelbgrün fluorescirenden Flüssigkeit, aus der Bicarbonat noch etwas unveränderten Ester ausfällt.

Eine concentrirte Lösung von Jodkalium fällt aus der so gereinigten Lösung das Jodmethylat des Methylesters als rothes Pulver aus, das aus verdünntem Alkohol in granatrothen Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei 226—227°; dabei entweicht Jodmethyl, und der Ester hinterbleibt als helles Oel. Es wurde bei 120° getrocknet.

0.1780 g Sbst.: 0.3770 g CO_2, 0,0615 g H_2O.

$C_{22}H_{18}NO_2J$. Ber. C 58.03, H 3.98.
Gef. » 57.75, » 3.86.

Das **Pikrat** des *N*-methylirten Methylesters wurde aus seiner methylschwefelsauren Lösung durch alkoholische Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmp. 201° gefällt.

0.1229 g Sbst.: 0.2733 g CO_2, 0.0422 g H_2O.

$C_{28}H_{18}N_4O_9$. Ber. C 60.39, H 3.62.
Gef. » 60.66, » 3.84.

Mit Kaliumbichromat fällt aus der methylschwefelsauren Lösung stets (3 Versuche) das **Trichromat** des *N*-methylirten Methylesters aus. Es krystallisirt aus Wasser in kleinen, orangefarbenen Würfelchen, die sich bei 160° zu schwärzen anfangen und über 200° undeutlich unter Zersetzung schmelzen.

0.1154 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0272 g Cr_2O_3. — 0.2017 g Sbst.: 0.0470 g Cr_2O_3. — 0.2137 g Sbst.: 0.4259 g CO_2, 0.0726 g H_2O.

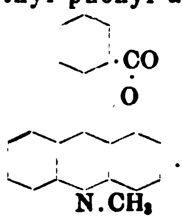
$C_{44}H_{36}N_2O_{14}Cr_3$. Ber. Cr 16.08, C 54.28, H 3.73.
Gef. » 15.95, 16.94, » 54.36, » 3.89.

Dies abnorme Salz kann auch als Bichromat + Chromsäure aufgefasst werden: $[C_{22}H_{18}NO_2]_2Cr_2O_7 + CrO_3$.

Alle diese Salze sind als quartäre gegenüber Wasser beständig und durch Bicarbonat nicht fällbar, zum Unterschiede von den vorher beschriebenen tertiären Salzen des Methylesters.

Versetzt man die Lösung eines quartären Salzes mit Natronlauge, so bleiben im ersten Moment die gelbe Farbe und grüne Fluorescenz bestehen, und es ist in der Lösung die Gegenwart des freien quartären Ammoniumhydroxyds anzunehmen. Allmählich in der Kälte, schnell in der Wärme findet jedoch Entfärbung statt. (Die Reaction wird sehr durch die Concentration der Natronlauge beschleunigt.) Gleichzeitig scheidet sich ein weisser Niederschlag, oft in eigenthümlichen Häutchen, die den Oxydationshäutchen sehr ähnlich sehen, aus. Der neu gebildete Körper wird abfiltrirt, getrocknet und aus Benzol krystallisirt. Es ist das

Lacton
der Oxy-dihydro-methyl-phenyl-acridin-carbonsäure,



Dasselbe ist ein gut krystallisirender, **farbloser**, beständiger Körper vom Schmp. 245°, der unzersetzt sublimirt. In heissem Ben-

zol und Xylol ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich in zwei Modificationen, leichten, weissen, Blättern und Würfeln, aus. In Alkohol ist es schwer löslich, und wir erhielten aus diesem Solvens stets die zweite Krystallmodification.

0.2108 g Sbst.: 0.6202 g CO_2. 0.0917 g H_2O.

$C_{21}H_{35}NO_2$. Ber. C 80.52, H 4.83.

Gef. » 80.35, » 4.85.

Gegen Alkalien ist das Lacton auch beim Kochen sehr beständig.

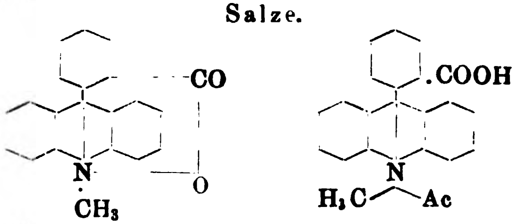
In Säuren hingegen (auch in verdünnter Essigsäure) löst sich das Lacton auch in der Kälte äusserst leicht. Zwar wird aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder allmählich Lacton gefällt; die darin enthaltenen Salze haben aber nicht die Constitution der Lactonbase, was daraus zu ersehen ist, dass die Lösungen fluoresciren, statt gelb gefärbt zu sein, und mit dieser Farbe auf Seide ziehen, und dass Bicarbonat nichts ausfällt. Es sind also nicht die tertiären, wie es scheint, nicht existenzfähigen Salze des Lactons, sondern die isomeren unter Lactonringsprengung und Wiederherstellung der Acridinmesobindung, entstehenden Betaïnsalze (Typus VI), die sich gebildet haben.

Die typische Bildung von Cyclammoniumsalzen aus den Oxydihydrobasen in saurer Lösung und die Rückbildung der Letzteren in alkalischer Lösung findet also hier diesen Ausdruck (V $\rightleftarrows$ VI). Die freie Oxysäure ist wohl kaum existenzfähig und tritt stets nur als γ-Lacton auf, was vollkommen in Uebereinstimmung mit den über aromatische γ-Lactone bekannten Thatsachen ist.

Es war also danach kaum befremdend, als folgendes Verhalten des Lactons zu Wasser beobachtet wurde. Es wird, wenn auch in sehr geringer Menge, zu einer grünen fluorescirenden Lösung des Betaïns aufgenommen, die alle weiter unten beschriebenen Eigenschaften einer Betaïnlösung hat.

Bei der Phenylacridincarbonsäure ist also das Betaïn unbeständig, das Lacton beständig; umgekehrt sind die Betaïnsalze beständig, die Lactonsalze unbeständig. In wässriger Lösung tritt Gleichgewicht ein. und beide Formen sind nebeneinander vorhanden.

Betaïn der *N*-Methyl-phenyl-acridin-carbonsäure und seine Salze.



Das Jodhydrat des Betaïns [Formel IV] (Jodmethylat der Phenylacridincarbonsäure) kann leicht aus einer heissen Lösung des

Lactons in Salzsäure erhalten werden durch Fällen mit Jodkaliumlösung. Es krystallisirt in glänzenden, hellgelben Blättchen, die in kaltem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Nachdem es sich etwas über 100° roth gefärbt hat, schmilzt es bei 257—260° und hinterlässt reine krystallisirte Carbonsäure, während Jodmethyl entweicht. Diese Thatsache hatte insofern Interesse für uns, als wir zuerst annahmen, dass das Jodhydrat des Methylesters, das bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die Carbonsäure entsteht, durch die Peter Griess'sche Betaïn-Esterumlagerung, aus dem primär normal entstehenden Jodhydrat des Betaïns gebildet wird (VI → I).

Der Versuch bestätigt diese Auffassung nicht, und es bleibt nur übrig anzunehmen, dass die abnorme Esterbildung das Resultat der geringen Basicität der Acridincarbonsäure ist, welche die Addition am Stickstoff verlangsamt, während die Esterification umgekehrt dadurch begünstigt wird, oder wie oben, dass die betaïnoïde Form der Carbonsäure der Grund ist.

Das aus Wasser krystallisirte Jodmethylat enthält ein Molekül Wasser, das sehr fest haftet. Das wasserfreie Salz ist roth gefärbt, giebt aber, in Wasser gelöst, mit Alkalien reines Lacton, hat also keine weitere Veränderung erlitten.

Nach 8-tägigem Verweilen im Exsiccator gaben 0.1948 g, 4 Stunden auf 120° erwärmt, 0.0073 g Verlust. — 0.1855 g Sbst. (lufttrocken): 0.3714 g CO_2, 0.0669 g H_2O.

$C_{21}H_{16}NO_2J + H_2O$. Ber. C 54.91, H 3.95, H_2O 3.92.
Gef. » 54.61, » 3.89, » 3.79.

Das Pikrat des Betaïns entsteht sowohl aus sauren als auch neutralen Lösungen des Lactons. Es krystallisirt aus Alkohol, in welchem es recht schwer löslich ist, in grossen, glänzenden, gelben Prismen, die Krystallalkohol enthalten.

Bei 110° getrocknet, schmilzt es bei 212—215° zu einer dunkelgelben Füssigkeit.

0.1989 g Sbst.: 0.4350 g CO_2, 0.0593 g H_2O.

$C_{27}H_{18}O_9N_4$. Ber. C 59.47, H 3.36.
Gef. » 59.64, » 3.33.

Das Bichromat des Betaïns wird aus der essigsauren Lösung des Lactons als orangerothes krystallinisches Pulver ausgefällt. Es schmilzt unter Zersetzung bei 252—255°.

0.1955 g Sbst.: 0.0376 g Cr_2O_3.

$C_{42}H_{32}N_2O_{11}Cr_2$. Ber. Cr 12.33. Gef. Cr 12.43.

Das Betaïn erhält man in Lösung, wenn man ein neutrales halogenwasserstoffsaures Salz des Betaïns mit der berechneten Menge frisch gefällten Silberoxydes in wässriger Lösung digerirt. Die vom Halogensilber abfiltrirte Lösung reagirt neutral und ist gelb gefärbt

mit Fluorescenz. Das darin enthaltene Betaïn ist aber so unbeständig, dass es schon beim Aufkochen theilweise in Lacton umgelagert wird. Dasselbe findet statt beim allmählichen Eindunsten im Exsiccator; die gelbe Lösung hinterlässt das weisse Lacton (Schmp. 245°). Natronlauge fällt schon in der Kälte ebenfalls allmählich Lacton aus.

Einwirkung von Dimethylsulfat auf das Lacton.
(2 Stdn., 120—140°).

Hierbei entsteht das quartäre Salz des Methylesters, das in Wasser leicht löslich ist und mit Pikrinsäure das charakteristische quartäre Pikrat vom Schmp. 201° (ohne Krystallalkohol) des *N*-methylirten Methylesters giebt.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

154. J. B. Cohen und T. S. Patterson.
Ueber Hrn. W. Marckwald's asymmetrische Synthese der activen Valeriansäure.

(Eingegangen am 2. März 1904).

Im zweiten Heft des laufenden Jahrgangs dieser »Berichte« erschien auf Seite 349 eine Abhandlung des Hrn. Marckwald, in welcher dieser den Anspruch erhebt, die erste asymmetrische Synthese durchgeführt zu haben. Eine nähere Betrachtung seiner Arbeitsweise zeigt jedoch, dass die Bezeichnung der benutzten Methode als »asymmetrische Synthese« nicht einwandsfrei ist; da aber der Gegenstand von grosser Wichtigkeit ist, möchten wir auf denselben hier etwas näher eingehen.

In der erwähnten Arbeit bedient sich Marckwald der Methyläthyl-malonsäure. Nun wird diese Säure in wässriger Lösung in Ionen der Formel $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C<\frac{COOH}{COO^-}$ gespalten, und ein solches Ion kann dann offenbar in zwei optisch verschiedenen Formen auftreten, welche in genau gleicher Menge in der Lösung vorhanden sind. Tritt nun ein anderes Ion, z. B. das des Brucins, in der Lösung auf so wird sich beim Einengen der Lösung dasjenige ausscheiden, welches, unter den obwaltenden Verhältnissen die kleinere Löslichkeit besitzt. Bei dieser Ausscheidung wird das Ionengleichgewicht gestört; und da die in der Lösung anzunehmenden optisch verschiedenen Ionen immer in gleicher Menge vorhanden sein müssen, so wandelt sich ein Theil der zweiten Form in die erstere um, worauf auch bereits Marckwald hingewiesen hat. Der erste — und gleichzeitig der wesent-

liche Theil — der Marckwald'schen Synthese besteht mithin in der Trennung von zwei in der Lösung schon vorhandenen enantiomorphen Ionen mit Hülfe eines activen Radicals. Im Princip ist also dieser Theil der Methode mit einem schon von Pasteur angewandten Verfahren identisch.

Nachdem auf die beschriebene Weise, d. h. durch Krystallisation, eiu actives Radical erzeugt worden ist, führt Marckwald dann die Verbindung durch CO_2-Abspaltung in eine andere über und erhält dadurch nach dem Abspalten des Brucins eine optisch-active Verbindung.

Diese Methode wäre in Wirklichkeit dem folgenden Verfahren vollständig analog: Man spaltet die Traubensäure durch Brucin; reducirt das weniger lösliche Tartrat zu Brucinmalat und verseift das Letztere, wodurch eine active Aepfelsäure erhalten werden müsste.

Um den principiellen Unterschied zwischen Marckwald's Synthese und der von E. Fischer, Cohen und Whiteley, sowie Kipping deutlicher zu machen, brauchen wir nur darauf hinzuweisen, dass die genannten Chemiker sämmtlich versucht haben, ein inactives Radical, welches sich in Verbindung mit einem activen befindet, in ein actives überzuführen.

Bedeutet R ein asymmetrisches Radical, und wird z. B. die Verbindung $^{R}_{H}>C:O$ in $^{R}_{H}>C<^{CN}_{OH}$ übergeführt, so wandelt sich das inactive Radical $_{H}>C:O$ in das active $_{H}>C<^{CN}_{OH}$ um, während beim Marckwald'schen Process das saure methyl·äthyl-malonsaure Brucin die active Gruppe $^{CH_3}_{C_2H_5}>C<^{COOH}_{COO\cdot}$ bereits enthält. Es wird also die eigentliche Activirung schon vor der Kohlendioxyd-Abspaltung bewirkt, und die von Marckwald erwähnte Thatsache, dass die aus dem Brucinsalz schon vor dem Erhitzen abgespaltene Methyl-äthyl-malonsäure sich als inactiv erweisen würde, bildet keinen Beweis dafür, dass die besprochene Synthese im gewöhnlichen Sinne wirklich eine asymmetrische ist.

Könnte man das Drehungsvermögen des sauren methyl-äthyl-malonsauren Brucins unter Umständen bestimmen, welche eine Dissociation ausschliessen, so sollte dasselbe die Summe zweier Factoren sein, von denen der eine das Drehungsvermögen des Brucinrestes, der andere dagegen das Drehungsvermögen des Malonylrestes darstellt. Die Activität der letzteren Gruppe wird nach dem Obigen durch den Krystallisationsprocess erzeugt.

Es lässt sich diese Frage nun noch von einem anderen Standpunkte aus betrachten. Durch Neutralisation nur der einen Hälfte der Methyl-äthyl-malonsäure mit irgend einer inactiven Base, wie z. B.

Kalilauge, würde man beim Eindampfen, wie auch schon von Marckwald angegeben wird, eine Mischung gleicher Mengen der optisch entgegengesetzt activen Salze:

$$C_2H_5-\overset{CH_3}{\underset{COOH}{C}}-COOK \quad \text{und} \quad C_2H_5-\overset{CH_3}{\underset{COOK}{C}}-COOH$$

bezw. deren Racemverbindung erhalten. Es ist nun aber ganz gut möglich, dass unter günstigen Bedingungen diese Salze enantiomorphe Krystalle bilden und sich in diesem Falle von einander leicht trennen lassen werden, wenngleich die Lösung jedes einzelnen Salzes völlig inactiv sein würde. Wenn nun aus jedem einzelnen Salz Kohlendioxyd abgespalten werden könnte, so liesse sich erwarten, dass ein optisch actives Salz der Valeriansäure entstehen würde. Man kann also — mindestens theoretisch — zum gleichen Resultat wie Marckwald gelangen ohne Anwendung irgend eines asymmetrischen Mittels und lediglich unter Benutzung einer anderen Pasteur'schen Methode.

Dass das Marckwald'sche Verfahren sehr sinnreich und interessant ist, wird man trotzdem gern zugeben, und es muss auch anerkannt werden, dass es uns eine Methode zur Erzeugung der activen Valeriansäure darbietet. Eine asymmetrische Synthese im gewöhnlichen Sinne ist es dagegen sicherlich nicht. Als Synthese gehört es zu derselben Kategorie wie die Darstellung der activen Apfelsäure aus Weinsäure, und demgemäss darf es nicht als die erste derartige Synthese beschrieben werden.

The Yorkshire College, Leeds.

---

155. Hugo Weil: Erwiderung.

(Eingegangen am 1. März 1904.)

In der vor kurzer Zeit erschienenen Abhandlung von W. L. Jennings[1]) befindet sich ein Passus bezüglich der Fällung von Fuchsinlösungen durch verdünntes Alkali, den ich nicht unerwidert lassen will. Es heisst da: »Auch die Annahme Hugo Weil's[2]), dass diese gefärbten Basen aus einem Gemenge von gewöhnlicher Rosanilinbase mit etwas Fuchsin als färbendem Bestandtheil bestehen, wurde durch die Arbeit Gabriel's widerlegt.«

Dazu bemerke ich, dass die angeführte Arbeit Gabriel's im Juni 1899 erschienen ist, als Baccalaureats-These am Polytechnic

---

1) Diese Berichte 36, 4022 [1903]. 2) Diese Berichte 33, 3141 [1900].

Institute, Worcester, U. S. A.; sie ist sicher, so wie mir, der überwiegenden Mehrzahl der Fachgenossen unbekannt geblieben.

Andererseits ist der Fuchsingehalt der betr. rothen Niederschläge im November 1900 quantitativ bestimmt worden und daher nicht nur eine Annahme. Ob meine Versuche durch die etwa $1^1/_2$ Jahre früher ausgeführten Versuche Gabriel's als widerlegt zu gelten haben, darauf werde ich zurückkommen, wenn es mir möglich sein sollte, Einsicht von dem Inhalte der Letzteren zu nehmen.

Aber ganz abgesehen davon, möchte ich Einspruch dagegen erheben, dass es zulässig sein soll, eine Publication schlechthin als widerlegt zu bezeichnen auf Grund einer Arbeit, die nach der Art ihrer Veröffentlichung nur einem ganz beschränkten Kreise von Fachgenossen zugänglich geworden sein kann.

Uebrigens geht aus der Arbeit von A. Hantzsch[1]), auf welche der Verfasser sich beruft, keineswegs hervor, dass die rothe Farbe der betr. Fällungen von chinoïder (Rosanilinium-)Base herrührt, derselbe beweist nur (was mit meinen Beobachtungen übereinstimmt), dass der Niederschlag vermuthlich Imidbase enthält; über deren Farbe äussert sich Hr. Hantzsch nicht, und dieselbe wird schwerlich roth sein, da die Aetherlösung dieser Base gelbbraun gefärbt ist.

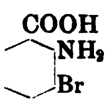
Basel, Februar 1904.

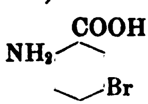
---

156. E. Noelting: Ueber die Gleichwerthigkeit der Stellungen 2 und 6 im Benzolkerne.

(Eingegangen am 16. Februar 1904.)

Die Gleichwerthigkeit der Stellungen 1.2 und 1.6 im Benzol ist durch zahlreiche Untersuchungen nachgewiesen worden. So wurde aus den beiden Brom-amido-benzoësäuren[2]):



und


dieselbe Anthranilsäure, aus dem Nitrotoluidin[3]), 

, das Orthonitrotoluol, durch dessen Reduction das Orthotoluidin, das Ausgangsproduct obigen Nitroderivates, erhalten u. s. w.

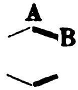
---

[1]) Diese Berichte 33, 752 [1900].

[2]) Hübner und Petermann, Ann. d. Chem. 149, 129.

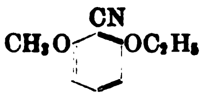
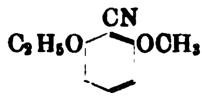
[3]) Cunerth, Ann. d. Chem. 172, 225; Green u. Lawson, Soc. 59, 1014.

Es sind demnach unter Zugrundelegung der alten Kekulé'schen Formel die beiden Schemata:

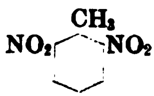
 und 

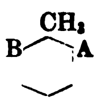
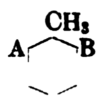
identisch. Man könnte aber immerhin noch den Einwand erheben, dass eine der beiden Lagen die begünstigtere sei, und dass die eine Verbindung in die andere übergehe.

Um diesem Einwand zu begegnen, hat schon vor längerer Zeit Lobry de Bruyn[1]) aus dem Dinitrobenzol durch aufeinander folgendes Behandeln mit methyl- resp. äthyl-alkoholischem Cyankalium und Kali die Verbindungen:

 und 

dargestellt und die Identität derselben nachgewiesen. Die Reaction verläuft aber nicht glatt und erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur, sodass auch hier die Möglichkeit von Umlagerungen nicht ausgeschlossen ist.

Es ist mir deshalb nicht ganz überflüssig erschienen, noch weitere Beiträge zur Lösung dieser Frage zu liefern. Dank den Arbeiten von Lepsius[2]) bringt die Chemische Fabrik Griessheim seit einigen Jahren das benachbarte Dinitrotoluol, , in beliebigen Mengen in den Handel. Ersetzt man in demselben durch Reduction, Diazotirung u. s. w. die beiden Nitrogruppen nacheinander durch andere Gruppen A, B, so erhält man, in bei niedriger Temperatur glatt verlaufenden Reactionen, die Verbindungen:

 und ,

welche miteinander verglichen werden.

Die Gruppen A und B können natürlich sehr verschiedene sein. In allen Fällen hat sich die vollständige Identität der beiden Körper ergeben.

---

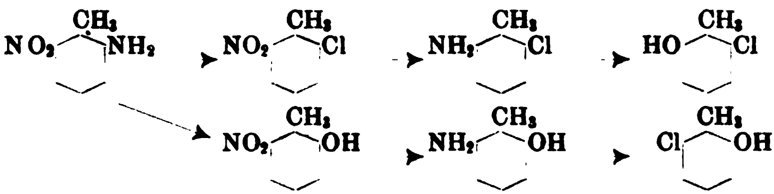
[1]) Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. 2, 205—235.

[2]) Lepsius, Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Aerzte, Frankfurt a/M. 1896, S. 116.

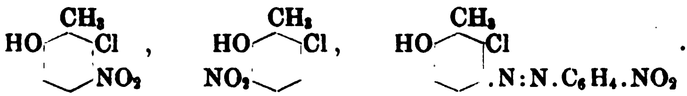
An den Versuchen haben sich die HHrn. **Filipkowski**, **Sellet**, **Frossard**, **Mathé** und ganz besonders mein Assistent Hr. R. **Hartmann** betheiligt; der Letztere hat dieselben sämmtlich wiederholt, sowie auch fast alle Analysen gemacht. Endlich hat auch Hr. A. **Lipp** eine grössere Anzahl Versuche wiederholt und alle Schmelzpunkte controllirt.

Die ausgeführten Versuchsreihen sind die folgenden:

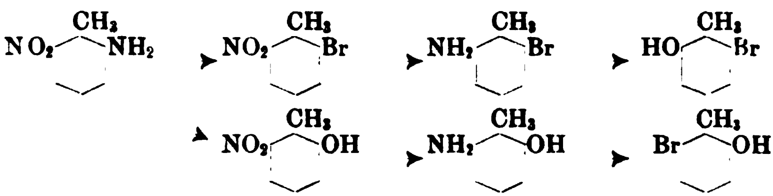
I.



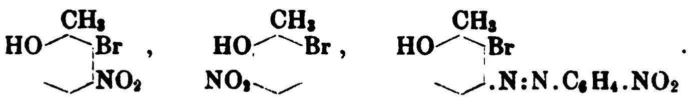
Die beiden Chlorkresole wurden identificirt durch directen Vergleich und durch die Darstellung ihrer Mononitro- und Nitrophenylazo-Derivate:



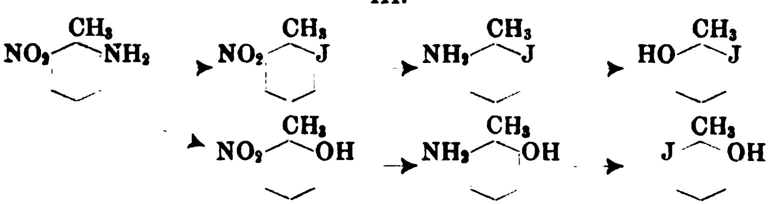
II.



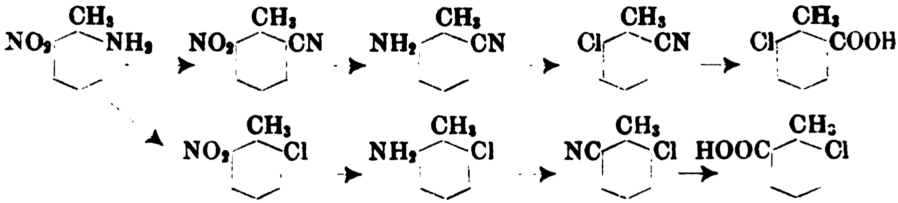
Identitätsnachweis durch die Benzoylverbindungen, die Nitro- und die Nitrophenylazo-Derivate:



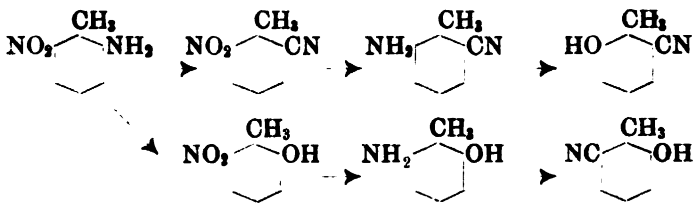
III.



IV.



V.



Experimentelles.

I. Versuchsreihe.

Das käufliche 1.2.6-Dinitrotoluol wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und mit Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung zu dem

1-Methyl-2-amino-6-nitro-benzol

reducirt. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in langen, gelben Nadeln, aus Alkohol in goldgelben, glänzenden Blättchen und schmilzt bei 92°, während Cunerth[1]), Ullmann[2]), sowie Green und Lawson[3]) 91.5° angeben. Durch Diazotiren und Behandeln mit Kupferchlorür oder besser mit Kupferpulver wurde das schon von Green und Lawson dargestellte

1-Methyl-2-chlor-6-nitro-benzol

erhalten, welches bei 37.5° schmolz.

$C_7H_6O_2ClN$. Ber. Cl 20.64, N 8.18.
Gef. » 20.57, » 8.25.

Folgendes Verfahren lieferte 78 pCt. der theoretischen Ausbeute: 50 g Nitrotoluidin wurden in 75 g concentrirter Salzsäure und 750 ccm Wasser mit 165 ccm $^2/_1$-*n*.Nitrit bei + 10° diazotirt, die Diazolösung auf 0° abgekühlt, mit 40 g gefälltem Kupferpulver versetzt und nach

[1]) Cunerth, Ann. d. Chem. 122, 223.

[2]) Ullmann, diese Berichte 17, 1957 [1884].

[3]) Green und Lawson, Journ. chem. Soc. 1891, 1013—1019; diese Berichte 25, R. 276 [1892].

drei Stunden, nachdem die Stickstoffentwickelung aufgehört hatte, mit Wasserdampf destillirt, wobei 50 g Chlornitrotoluol erhalten wurden. Cohn[1]), der denselben Körper neuerdings durch Chloriren von *o*-Nitrotoluol erhielt, findet den Schmelzpunkt bei 37°.

Durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde das schon von Hönig[2]), sowie von Wynne und Greeves[3]) beschriebene

1-Methyl-2-chlor-6-amino-benzol

erhalten in Form eines farblosen, sich aber an der Luft rasch bräunenden Oeles vom Sdp. 245° bei 760 mm Druck.

C_7H_8ClN. Ber. Cl 25.02, N 9.99.
Gef. » 24.9, » 9.89.

Die Acetverbindung schmolz bei 156°, die Benzoylverbindung bei 173°. Hönig, der dieselbe jedenfalls in nicht reinem Zustande vor sich hatte, giebt für die Acetverbindung 140° an, Wynne 154°, Cohn 157°; für die Benzoylverbindung findet Letzterer 165°.

Durch Diazotiren und Verkochen geht dieses Chlortoluidin über in

1-Methyl-2-chlor-6-oxy-benzol,

welches, aus Wasser umkrystallisirt, schöne lange, weisse Nadeln bildet, die bei 86° schmelzen.

Je 5 g salzsaures Chlortoluidin werden in einem kochenden Gemisch von 34 g concentrirter Schwefelsäure und 350 g Wasser gelöst und unter Umrühren rasch abgekühlt. Man lässt langsam 18 ccm $^1/_2$-*n*-Natriumnitrit zufliessen und rührt während 2—3 Stdn. das Reactionsgemisch gut durch. Alsdann fügt man ein Gemisch von 35 g concentrirter Schwefelsäure und 350 ccm Wasser zu und erwärmt auf dem Wasserbade.

Nach dem Erkalten scheidet sich das Chlorkresol in Form von langen Nadeln ab. Die Ausbeute beträgt 4.5 g d. h. 86 pCt. der Theorie.

C_7H_7OCl. Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 25.12.

Nitrirung des 1-Methyl-2-chlor-oxy-benzols.

9 g Chlorkresol werden in 90 g Eisessig mit einem Nitrirgemisch von 4 g 100-procentiger Salpetersäure und 8 g Eisessig bei + 10° vorsichtig nitrirt. Nach $^1/_2$-stündigem Stehen wird in Wasser

[1]) Cohn, Monatsh. für Chem. 22, 482 [1901].
[2]) Hönig, diese Berichte 20, 2417 [1887].
[3]) Wynne und Greeves, diese Berichte 29, R. 868 [1896].

gegossen. Das erhaltene Product besteht aus gleichen Theilen flüchtigem und nicht flüchtigem Nitroderivat.

Das mit Wasserdampf flüchtige Nitroproduct hat nach Analogie mit dem *o*-Nitrophenol die Constitution eines

1-Methyl-2-chlor-5-nitro-6-oxy-benzols

und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 64.5°.

Dem nichtflüchtigen Derivate kommt hingegen zweifellos die Formel eines *p*-Nitroderivates zu, und es wäre somit

1-Methyl-2-chlor-3-nitro-6-oxy-benzol.

Aus Wasser umkrystallisirt, schmilzt es bei 135°:

Ber. *o*- u. *p*-Derivat für $C_7H_6O_3NCl$	.	Cl 18.93,	N 7.46.
Gef. *o*-Derivat » »	.	» 18.80,	» 7.39.
» *p*-Derivat » »	.	» 19.10,	» 7.37.

Beide Nitroproducte färben Wolle gelb an.

Einwirkungsproduct von Diazo-*p*-nitrobenzol auf 1-Methyl-2-chlor-6-oxy-benzol.

2 g *p*-Nitranilin werden wie gewöhnlich diazotirt und in die alkalische Lösung von 2.7 g Chlorkresol gegossen. Das Azoderivat scheidet sich unlöslich aus. Es löst sich leicht in Alkohol, und nach 3—4-maligem Umkrystallisiren aus 50-proc. Alkohol zeigt es den Schmp. 230°.

Andererseits wurde durch Diazotiren und Verkochen des 1.2.6-Nitrotoluidins das schon von Ullmann[1]) dargestellte

1-Methyl-2-oxy-6-nitro-benzol

erhalten. Aus Wasser in Gegenwart von Thierkohle umkrystallisirt, bildet es schöne, glänzende, weisse oder schwach gelb gefärbte Nadeln, welche bei 145° (Ullmann 142—143°) schmelzen. Hält man folgende Bedingungen ein, so beträgt die Ausbeute 90 pCt. der theoretisch berechneten.

15 g Nitrotoluidin werden in 55 g concentrirter Schwefelsäure, mit 500 ccm Wasser verdünnt, gelöst und mit 7.5 g Natriumnitrit — in der doppelten Menge Wasser gelöst — unter Kühlung diazotirt. Die Diazolösung wird nach ca. 2 Stunden mit 1500 ccm Wasser und 150 g concentrirter Schwefelsäure verdünnt und bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt das Nitrokresol aus. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Ausäthern noch ca. 1 g Product. Ausbeute 13.5 g.

$C_7H_7O_3N$. Ber. N 9.15. Gef. N 9.27.

Nitroindazol bildet sich unter diesen Bedingungen nur sehr wenig.

Mit Zinnchlorür und Salzsäure gewinnt man das von Ullmann[1]) schon beschriebene

1-Methyl-2-oxy-6-amino-benzol

in Form des Chlorhydrats, welches an der Luft unbeständig ist und im Vacuum oder in einer Schwefeldioxydatmosphäre aufbewahrt werden muss. Die freie Base entsteht aus dem Salz durch Versetzen mit Sulfit, Extrahiren mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 129° (Ullmann 124—128°).

C_7H_9ON. Ber. N 11.38. Gef. N 11.21.

1-Methyl-2-oxy-6-chlor-benzol.

11g 6-Amino-*o*-kresolchlorhydrat werden in 7g Salzsäure und 150g Wasser mit 34 ccm $^2/_1$-*n*. Natriumnitritlösung auf ein Mal versetzt und dann in eine abgekühlte Kupferchlorürlösung eingegossen. Nach dem Anwärmen treibt man das Chlorkresol mit Wasserdämpfen über. Die Ausbeute beträgt 45—50 pCt.; sie verringert sich aber bedeutend, wenn man das Amino-*o*-kresol langsam diazotirt, indem die Diazolösung hierbei trübe wird.

Der Schmelzpunkt liegt bei 86°.

C_7H_7OCl. Ber. Cl 24.91. Gef. Cl 25.10.

Das 2-Oxy-6-chlortoluol ist in Eigenschaften, Schmelzpunkt und Analyse identisch mit dem 6-Oxy-2-chlortoluol, und ein Gemisch der beiden Körper zeigt den unveränderten Schmelzpunkt.

Beim Nitriren erhält man unter denselben Bedingungen wie beim 6-Oxy-2-chlortoluol die gleichen Producte, nämlich das mit Wasserdämpfen flüchtige *o*-Derivat vom Schmp. 65° und das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *p*-Derivat vom Schmp. 135°.

Ber. *o*- und *p*-Derivat	für $C_7H_6O_3NCl$	. .	Cl 18.93,	N 7.46.
Gef. *o*-Derivat	» »	. .	» 19.01,	» 7.57.
» *p*- »	» »	. .	» 19.10,	» 7.54.

Unveränderte Schmelzpunkte bei der Mischprobe.

Das Einwirkungsproduct von Diazo-*p*-nitrobenzol auf 2-Oxy-6-chlortoluol schmilzt bei 229°. (Mischprobe).

II. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-brom-6-nitro-benzol.

14.5 g Nitrotoluidin werden mit 22 g concentrirter Salzsäure und 250 ccm Wasser gelöst und abgekühlt, bei 0° mit 50 ccm $^2/_1$-*n*. Natriumnitrit diazotirt und nach einigem Stehen in der Kälte mit einer

[1]) Ullmann, diese Berichte 17, 1961 [1884].

Kupferbromürlösung versetzt, welche man durch Kochen von 12.5 g Kupfersulfat, 48 g Bromkalium, 11 g concentrirter Schwefelsäure, 15 g Kupferspähnen und 280 ccm Wasser erhielt.

Die gut gemischten Lösungen lässt man 2—3 Stunden stehen, erwärmt 1/2 Stunde auf dem Wasserbade und treibt alsdann die sehr flüchtige Verbindung über. Die Ausbeute beträgt 80 pCt. der theoretisch berechneten.

Aus verdünntem Alkohol erhält man gelblich-weisse Nadeln vom Schmp. 41°.

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. Br 37.04. Gef. Br 37.49.

1-Methyl-2-brom-6-amino-benzol.

15 g Bromnitrotoluol werden mit 50 g Zinnchlorür und 70 g concentrirter Salzsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade reducirt. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz der Base krystallinisch ab, welches abgesaugt, mit Natronlauge zersetzt und mit Wasserdampf destillirt wird. Es geht ein gelbes Oel über, welches unzersetzt destillirt. Sdp. 253—255°. Die Base färbt sich am Lichte rothbraun.

Mit Acetanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure bildet sich das Acetylderivat; schöne weisse Nadeln, Schmp. 158°.

$C_9H_{10}NOBr$. Ber. N 6.14. Gef. N 6.21.

Das Sulfat der Base bildet weisse Blättchen, die bei 256° schmelzen.

1-Methyl-2-brom-6-oxy-benzol.

9 g Bromtoluidin-2.1.6 werden in 15 g Salzsäure (bezw. 7.5 g Schwefelsäure) und 200 ccm Wasser gelöst, auf —5° abgekühlt und langsam mit 25 ccm 2/1-*n*. Natriumnitrit diazotirt. Man lässt 2—3 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und giesst in ein Gemisch von 60 g concentrirter Schwefelsäure und 700 ccm Wasser. Die Stickstoffentwickelung ist nach etwa 3-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt. Man filtrirt von eventuell vorhandenen geringen Mengen Harz heiss ab, und erhält beim Erkalten das *o*-Brom-*o*-kresol in schönen, langen, weissen Nadeln vom Schmp. 95°. Aus der Lösung lässt sich noch etwas Kresol durch Aether extrahiren.

C_7H_7OBr. Ber. Br 42.78. Gef. Br 42.84.

Die Benzoylverbindung schmilzt bei 76°.

Durch Einwirkung von 1 Mol. diazotirtem *p*-Nitranilin auf die alkalische Lösung von 1 Mol. Kresol gewinnt man das Azoderivat, welches, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 215° schmilzt.

Durch Nitriren in Eisessig erhält man, wie beim 2-Chlor-6-oxytoluol, zwei Nitroverbindungen, deren eine mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Statt mit Wasserdampf zu destilliren, kann man durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol die beiden Isomeren trennen. Es krystallisirt zunächst das

1-Methyl-2-brom-5-nitro-6-oxy-benzol

in gelben Blättchen aus, Schmp. 64°. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas löslich. Kalter Alkohol und Benzol lösen es ebenfalls, heisser Alkohol sehr leicht.

$C_7H_6O_3NBr$. Ber. N 6.03. Gef. N 6.13.

Das

1-Methyl-2-brom-3-nitro-6-oxy-benzol

entsteht neben dem *o*-Derivat in geringen Mengen. Schmp. 145.5°.

1-Methyl-2-oxy-6-brom-benzol.

Unter Kühlung werden 10 g 6-Amido-*o*-kresolbase in 150 ccm Wasser und 20 g concentrirter Schwefelsäure mit 40 ccm $^2/_1$-*n*. Natriumnitrit diazotirt und zur erhaltenen Lösung eine Kupferbromürlösung (s. 2-Brom-6-nitrotoluol) in berechneter Menge zugefügt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur destillirt man das Bromkresol mit überhitztem Wasserdampf.

Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in schönen, weissen Nadeln, welche bei 94.5° schmelzen (Mischprobe).

C_7H_7OBr. Ber. Br 42.78. Gef. Br 42.90.

Die Benzoylverbindung schmilzt bei 78° (Mischprobe).

Die Nitrirung wurde genau wie bei 2-Brom-6-oxytoluol ausgeführt, wobei zwei Nitroderivate entstanden: 1. das mit Wasserdämpfen flüchtige *o*-Nitrophenolderivat. Schmp. 63°, in vorwiegender Menge:

$C_7H_6O_3NBr$. Ber. N 6.03. Gef. N 6.12,

und das mit Wasserdämpfen nicht flüchtige *p*-Derivat. Schmp. 145.5°.

Bei der Einwirkung von diazotirtem *p*-Nitranilin auf das 2-Oxy-6-brom-toluol entsteht die Azoverbindung, welche bei 215° schmilzt.

Die Identität des 2-Brom-6-oxytoluols mit dem 6-Brom-2-oxytoluol ergiebt sich weiter noch aus der Gleichheit der Löslichkeitsverhältnisse.

Die Bestimmung wurde in Wasser von 70° im V. Meyer'schen Apparate vorgenommen.

2-Brom-6-Oxytoluol.

Die bei 70° gesättigte Lösung wog bei 20° . . 3.659 g
Der Rückstand der eingedampften Lösung wog 0.0345 »
In 3.6245 g Wasser von 70° waren somit 0.0345 g Substanz gelöst.
» 100 » » » sind » 0.95 » » »

2-Oxy-6-Bromtoluol.

Die bei 70° gesättigte Lösung wog bei 20° . . 3.2335 g
Der Rückstand der eingedampften Lösung wog 0.032 »
In 3.2015 g Wasser von 70° waren somit 0.032 g Substanz gelöst.
» 100 » » » » sind » 0.99 » » »

Bei allen diesen Verbindungen, sowie bei den weiter unten beschriebenen wurden stets auch die Schmelzpunkte des Gemisches bestimmt und mit denen der einzelnen Componenten identisch gefunden.

III. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-jod-6-nitro-benzol.

42 g Nitrotoluidin-1.2.6 wurden in schwefelsaurer Lösung mit 20 g Natriumnitrit diazotirt und nach 2-stündigem Stehen in eine concentrirte Lösung von 45 g Jodkalium langsam eingegossen. Man lässt über Nacht stehen, entfernt das freigewordene Jod mit Natronlauge oder Sulfit und treibt die Verbindung mit überhitztem Wasserdampf über. Aus Aether krystallisirt sie in derben, gelblich-weissen Krystallen vom Schmp. 35.5°.

$C_7H_6O_2NJ$. Ber. J 48.29. Gef. J 48.39.

1-Methyl-2-jod-6-amino-benzol.

50 g Jodnitrotoluol werden in 140 g Zinnchlorür und 200 ccm concentrirter Salzsäure allmählich eingetragen; zur Beendigung der Reaction wird auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Uebersättigen mit Natronlauge wird mit Wasserdampf destillirt. Die Base geht als Oel über. Zur Reinigung destillirt man im Vacuum. Ausbeute 38 g.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 254°.

C_7H_8NJ. Ber. N 6.01, J 54.51.
Gef. » 6.10, » 54.59.

Das Acetylderivat schmilzt bei 166° und bildet weisse Nadeln.

1-Methyl-2-jod-6-oxy-benzol.

6.5 g Jodtoluidin werden in schwefelsaurer Lösung mit 2.1 g Natriumnitrit diazotirt und in Gegenwart von 25 g concentrirter Schwefelsäure und 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwickelung erwärmt.

Mit überhitztem Wasserdampf geht die Substanz in Form langer, weisser, seidenglänzender Nadeln über. Schmp. 90°.

C_7H_6OJ. Ber. J 54.27. Gef. J 54.31.

1-Methyl-2-oxy-6-jod-benzol.

6 g Amidokresol (2-Oxy-6-amino-toluol) werden mit 2.1 g Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung, wie schon angegeben, diazotirt.

Die Diazolösung wird langsam in eine Lösung von 10 g Jodkalium eingetragen; nach mehrstündigem Stehen wurde auf dem Wasserbade einige Zeit erwärmt und nach dem Entfärben der Lösung mit Bisulfit mit überhitztem Wasserdampf abgeblasen. Das Destillat wird ausgeäthert und das gewonnene Jodkresol mehrere Male aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle krystallisirt. Ausbeute 8 g. Schmp. 90°.

C_7H_7OJ. Ber. J 54.27. Gef. J 54.33.

IV. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-cyan-6-nitro-benzol.

Die in bekannter Weise aus 50 g Nitrotoluidin erhaltene Diazolösung lässt man in eine Cuprocyanid-Lösung einfliessen, welche aus 120 g Kupfersulfat in 500 ccm Wasser und 134 g Cyankalium in 220 g Wasser dargestellt ist.

Nach 12-stündigem Stehen wird der gebildete Niederschlag abfiltrirt und mit überhitztem Wasserdampf unter Zusatz von etwas Kaliumcyanid destillirt.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Cyannitrotoluol weisse Krystalle, welche bei 69.5° schmelzen. Ausbeute 45 g.

$C_8H_6O_2N_2$. Ber. N 17.28. Gef. N 17.38.

1-Methyl-2-cyan-6-amino-benzol.

24 g des obigen Nitrocyantoluols werden in 48 g absolutem Alkohol gelöst und in 116 g Zinnchlorür und 160 g concentrirter Salzsäure eingetragen. Das Zinndoppelsalz scheidet sich beim Erkalten aus, wird abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und in Wasser gelöst. Das Zinn fällt man mit Schwefelwasserstoff aus. Macht man nun die zinnfreie Lösung alkalisch, so scheidet sich die Base aus, welche man aus Wasser krystallisirt. Sie bildet seidenglänzende, weisse Nadeln vom Schmp. 95.5°. Ausbeute 16 g.

$C_8H_8N_2$. Ber. N 21.21. Gef. N 21.32.

1-Methyl-2-cyan-6-chlor-benzol.

10 g Cyan-6-aminotoluol werden in 30 g concentrirter Salzsäure und 150 g Wasser gelöst, abgekühlt und unter schneller Zugabe von 38 ccm $^2/_1$-*n.* Natriumnitrit diazotirt. Diese Diazolösung fügt man zu der Kupferchlorürlösung, welche aus 25 g Kupfersulfat, 7 g Kupferspähnen, 12 g Chlornatrium, 12 g concentrirter Schwefelsäure und 250 ccm Wasser hergestellt war.

Nach 2-stündigem Stehen destillirt man mit Wasserdampf. Es geht ein farbloses Oel über, welches in der Kälte erstarrt. Schmp. 19°.

Zur Reinigung destillirt man es im Vacuum, wo es unter 28 mm Quecksilberdruck bei 107° siedet. Ausbeute 9 g.

C_8H_6NCl. Ber. N 9.19, Cl 23.36.
Gef. » 9.29, » 23.30.

1-Methyl-2-carboxy-6-chlor-benzol[1]).

4 g 2-Cyan-6-chlortoluol werden unter Rückfluss mit 100 ccm 20-procentiger Kalilauge 5 Stunden gekocht, wobei alles in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz in schönen, glänzenden Nadeln aus. Durch Zusatz von Säure wird die freie Carbonsäure erhalten, welche aus Alkohol in Form von kleinen Nadeln, bei 159° schmelzend, krystallisirt. Ausbeute 98 pCt.

$C_8H_7O_2Cl$. Ber. Cl 20.76, C 56.35, H 4.11.
Gef. » 20.69, » 56.25, » 4.23.

1-Methyl-2-chlor-6-cyan-benzol.

12 g 2-Chlor-6-aminotoluol werden in 23.4 g concentrirter Salzsäure und 240 g Wasser gelöst und bei 0° vorsichtig diazotirt. Die Diazolösung lässt man alsdann in eine Lösung von Kupfercyanür einfliessen, welche aus 33 g Kupfersulfat, 36 g Kaliumcyanid und 200 ccm Wasser hergestellt wird. Nach 2-stündigem Stehen destillirt man mit Wasserdampf. Das übergehende Oel erstarrt in der Kälte und schmilzt bei 19°. Siedepunkt bei 29—30 mm Druck 109—110°. Ausbeute 9 g. Durch Diazotiren in schwefelsaurerLösung erhöht sich die Ausbeute auf 10 g.

C_8H_6NCl. Ber. N 9.19, Cl 23.36.
Gef. » 9.28, » 23.47.

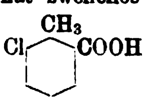
1-Methyl-2-chlor-6-carboxy-benzol.

Die Bedingungen waren genau dieselben wie für die Darstellung des 6-Chlor-2-carboxytoluols. Schmp. 159°.

$C_3H_7O_2Cl$. Ber. C 56.35, H 4.11, Cl 20.76.
Gef. » 56.44, » 4.29, » 20.79.

---

[1]) Krüger, diese Berichte 18, 1758 [1885], sowie Claus und Bayer, Ann. d. Chem. 274, 310, finden den Schmp. 155° für die Säure, welche aus bei 189.5° siedendem Chlorxylol erhalten wurde. Sie entsteht auch beim Chloriren von *o*-Toluylsäure, hat zweifellos die Formel



und ist also die gleiche wie obige.

V. Versuchsreihe.

1-Methyl-2-cyan-6-oxy-benzol.

5 g 2-Cyan-6-aminotoluol werden in 15 g concentrirter Schwefelsäure und 150 ccm Wasser gelöst, hierauf mit 19 ccm $^2/_1$-n. Natriumnitrit bei 0° langsam diazotirt und dann 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Cyankresol aus. Zur Reinigung krystallisirt man es aus Wasser um; es bildet weisse Nädelchen vom Schmp. 195°.

C_8H_7ON. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.53.
Gef. » 72.31, » 5.35, » 10.56.

1-Methyl-2-oxy-6-cyan-benzol.

5.5 g 2-Oxy-6-aminotoluol werden in 7.5 g concentrirter Schwefelsäure und 150 g Wasser gelöst und durch einen einmaligen Zusatz von 17 ccm $^2/_1$-n. Natriumnitrit bei 0° diazotirt. Diese Diazolösung giesst man alsdann in eine Kupfercyanür-Lösung, welche aus 16 g Kupfersulfat, 18 g Cyankalium und 100 ccm Wasser bereitet wird. Es bildet sich ein Niederschlag, den man nach 2-stündigem Stehen und 1-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade abfiltrirt. Man extrahirt den Niederschlag mit Aether und verdunstet denselben. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung wird aus Wasser umkrystallisirt. Schmp. 195°.

C_8H_7ON. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.53.
Gef. » 72.29, » 5.36, » 10.57.

Anschliessend an obige Untersuchung sei es mir gestattet, einen neuen Beweis für die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome im Benzol und die Constitution der isomeren Biderivate des Benzols mitzutheilen, den ich schon seit mehreren Jahren in meinen Vorträgen gebe, und der sich durch seine grosse Einfachheit empfiehlt. Er stützt sich auf dieselben Grundsätze, welche Ladenburg, Hübner, Koerner und Griess den ihrigen zu Grunde gelegt haben, und die als bekannt vorausgesetzt werden dürfen. Derselbe ist von mir auf der französischen Naturforscherversammlung in Boulogne im Jahre 1899 vorgetragen, aber in Deutschland noch nicht veröffentlicht worden. Nennen wir die sechs Wasserstoffatome des Benzols a, b, c, d, e, f. Behandelt man Benzol mit Salpetersäure, so wird eines der Wasserstoffatome — z. B. a — durch die Nitrogruppe ersetzt. Durch Reduction entsteht das Aminobenzol, Anilin, in welchem natürlich die Amidogruppe ebenfalls die Stelle a einnimmt. Verwandeln wir das Anilin nun in Brombenzol, und behandeln dieses mit Jodmethyl und Natrium, so erhalten wir das Toluol, $C_6H_5.CH_3$. Dieses liefert, der Nitrirung unterworfen, drei isomere Nitrotoluole, in welchen CH_3 in a, die Nitrogruppe in b, c bezw. d steht. Durch Reduction entstehen die drei Toluidine, die als o, m, p bezeichnet werden; aus diesen durch Acety-

lirung, Oxydation und Entacetylirung die drei Amidobenzoësäuren, welche sämtlich, durch Abspaltung von CO_2 in Aniline übergeführt werden, die unter sich und mit dem als Ausgangsmaterial angewandten, identisch sind. In diesen Anilinen steht die Amidogruppe in a, b, c und d, also sind diese vier Stellungen unter einander gleichwerthig. Es bleibt nun zu beweisen. dass einem Wasserstoffatom, z.. B. a, gegenüber je zwei symmetrische Stellungen vorhanden sind.

Gehen wir von dem Orthotoluidin, in dem wir CH_3 in a, NH_2 in b annehmen, aus. Durch Nitriren seiner Acetverbindung und Verseifung bilden sich, wie ich constatirt habe, alle vier Nitroorthotoluidine gleichzeitig. Da a und b besetzt sind, so müssen in denselben die Nitrogruppen die Stellungen c, d, e und f einnehmen. Durch Elimination der Amidogruppe entstehen nun vier Nitrotoluole, ac, ad, ae, af. Die beiden Ersteren sind das schon oben erhaltene *m*- und *p*-Nitrotoluol. Die Verbindung ae ist *m*-Nitrotoluol, identisch mit ac; af ist *o*-Nitrotoluol, identisch mit ab.

Dieses entsteht aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 92°; ad aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 107°, ac aus dem Nitrotoluidin, Schmp. 97°, und ae aus demjenigen, welches bei 128° schmilzt. Da ac = ae und ab = af, so sind die Stellungen c = e und b = f, also alle sechs, identisch.

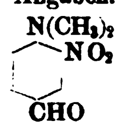
Die drei Toluidine lassen sich durch bekannte Reactionen in die drei Xylole verwandeln. Das *o*-Xylol, welches zwei Nitroderivate liefert, ist 1.2- und dementsprechend auch das *o*-Toluidin, die Phtalsäure u. s. w.; das *m*-Xylol giebt drei Nitroderivate, ist also 1.3; das Paraxylol, welchem nur ein Nitroderivat entspricht, ist 1.4 und dem *m*- bezw. *p*-Toluidin, aus welchem sie erhalten werden können, resp. der Isophtal- und Terephtal-Säure kommen natürlich die gleichen Stellungen zu. (Vergl. hierzu diese Berichte 18, 2687 [1885]).

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

157. E. Noelting und J. Demant: Ueber den Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd und einige seiner Abkömmlinge.

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Der Nitro-*p*-dimethylamino-benzaldehyd wurde von dem Einem, von uns in Gemeinschaft mit Herzberg vor etwa 14 Jahren dargestellt und zur Bereitung einiger Farbstoffe benutzt, über welche nichts veröffentlicht worden ist. Später ist er von der Actiengesellschaft für Anilinfabrication patentirt worden [1]). Man erhält ihn mit vorzüglicher Ausbeute nach den in der Patentschrift gemachten Angaben.

Dass ihm wirklich die ihm dort zugeschriebene Constitution 

zukommt, geht aus der Thatsache hervor, dass es unter keinen Um-

[1]) D. R.-P. 92010, Friedländer IV, 141.

ständen gelingt, ihn in Indigo zu verwandeln. Da wir behufs Herstellung verschiedener Farbstoffe neuerdings grössere Mengen dieses Körpers hergestellt hatten, haben wir einige Abkömmlinge desselben untersucht, die im Folgenden beschrieben werden mögen.

Oxydation des 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyds.

Der Aldehyd wurde bei 25° in Wasser fein suspendirt, Soda zugefügt und unter Umrühren langsam verdünnte Kaliumpermanganatlösung zutropfen gelassen. Die Kaliumpermanganatmenge war berechnet zur Oxydation der Aldehydgruppe zum Carboxyl. Die Reduction des Oxydationsmittels erfolgt momentan.

Nach Beendigung der Operation wird abfiltrirt und die tief orangegefärbte Lösung mit verdünnter Säure versetzt, wodurch die Carbonsäure in hellgelben Flocken gefällt wird. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in prächtig gelben Nädelchen vom Schmp. 288°. Die Säure ist in Alkohol, Aether und Benzol ziemlich schwer löslich. Die Ausbeute ist eine sehr mittelmässige; ein grosser Theil unveränderten Aldehyds wird wieder zurückgewonnen. Zum gleichen Resultate gelangt man, wenn bei 50—60° operirt wird.

Die Analyse ergab 14.48 pCt. Stickstoff, während sich für $C_9H_{10}O_4N_2$ 13.33 berechnet.

Diese Differenz von + 1.15 pCt. wies darauf hin, dass wir es mit einem stickstoffreicheren Körper zu thun hatten, und es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Oxydation sich nicht allein auf die Aldehydgruppe beschränkt, sondern auch eine Methylgruppe eliminirt hätte. Diese Annahme schien auch ihre Berechtigung in der schlechten Ausbeute, bezw. der Regenerirung einer erheblichen Menge des Ausgangsmaterials zu finden.

Hiermit stimmten auch die Analysendaten gut überein.

$C_8H_8O_4N_2$. Ber. N 14.29. Gef. N 14.48.

Unsere Annahme hat sich vollständig bestätigt; denn der Körper hat den Charakter einer monomethylirten Amidobenzoësäure, und es kommt ihm zweifellos folgende Constitution zu:

$$C_6H_3(NH.CH_3)^4(NO_2)^3(CO_2H)^1.$$

3-Nitro-4-Acetyl-monomethylamino-Benzoësäure.

5 g 3-Nitro-4-monomethylaminobenzoësäure wurden in überschüssigem Acetanhydrid gelöst und ein Tropfen concentrirte Schwefelsäure zugefügt. Die Lösung wird während einiger Zeit erhitzt und nach dem Erkalten das überschüssige Acetanhydrid mit Alkohol zerstört. Man giesst in Wasser, wodurch das Acetylproduct in gelben Flocken abgeschieden und durch Krystallisation aus Alkohol in gelben

Nadeln vom Schmp. 190° erhalten wird. In den organischen Lösungsmitteln ist der Körper leicht löslich, ebenfalls in Soda und Aetzalkalien. Säuren fällen ihn aus den alkalischen Lösungen unverändert wieder aus.

$C_{10}H_{10}O_5N_2$. Ber. N 11.77. Gef. N 12.00.

3-Nitro-4-monomethylamino-benzoësäureäthylester.

Erhitzt man während 3—4 Stunden eine Lösung der Carbonsäure in absolutem Alkohol in Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure und giesst nachher in Wasser, so scheidet sich der Ester in gelben Flocken ab, die mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Alkohol krystallisirt werden. Gelbe Nadeln, Schmp. 101—102°.

Der Ester ist bedeutend leichter in den organischen Lösungsmitteln löslich als die freie Carbonsäure.

$C_{10}H_{12}N_2O_4$. Ber. N 12.50. Gef. N 12.63.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldoxim.

Erwärmt man während einiger Zeit eine alkoholische Lösung von 3-Nitro-4-dimethylamidobenzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas überschüssigem Alkali, so tritt intensive Rothbraunfärbung ein, und die Oximbildung geht leicht und quantitativ von statten. Beim Erkalten krystallisirt das Oxim in orangegefärbten, grossen Prismen aus. Nach 2—3-maligem Umkrystallisiren zeigt das Product den constanten Schmp. 132°.

Vollzieht man die Reaction ohne Alkali, vielmehr in schwach saurer Lösung, so scheint sich ein stereoisomeres Product zu bilden, das etwa 8° tiefer schmilzt und bedeutend leichter in Alkohol löslich ist.

Das Oxim ist in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich. Es färbt Seide und tannirte Baumwolle intensiv orange an, während der Aldehyd diese Eigenschaft nur in schwächerem Maasse zeigt.

$C_9H_{11}O_3N_3$. Ber. N 20.09. Gef. N 19.89.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzonitril.

Kocht man das Oxim während einer halben Stunde mit 10 Theilen Essigsäureanhydrid und 0.5 Theilen geschmolzenem, essigsaurem Natrium, so erfolgt glatt und quantitativ die Bildung des Nitrils. Man versetzt die erkaltete Lösung mit Alkohol und zerstört das Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Nach dem Abkühlen krystallisirt das Nitril in grossen, quadratischen, gelben Blättchen aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den constanten Schmp. 114—115° zeigen. Das Nitril ist ziemlich leicht in Alkohol und Benzol löslich.

$C_9H_9O_2N_3$. Ber. N 21.99. Gef. N 22.09.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzoësäure.

Das Nitril wurde in Alkohol gelöst, etwas Natronlauge zugegeben und während 2—3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten giesst man in Wasser, filtrirt von etwa noch unverseiftem Producte ab und fällt mit verdünnter Salzsäure die freie Carbonsäure aus. Nach zweimaliger Krystallisation aus Alkohol erhält man dieselbe rein in hellgelben Nadeln vom Schmp. 214—215°. Sie ist bedeutend leichter in Alkohol löslich als das monomethylirte Product und besitzt einen viel tieferen Schmelzpunkt als jenes. Sie ist identisch mit der Carbonsäure, die durch Nitriren der Dimethyl-*p*-aminobenzoësäure zu erhalten ist.

3-Nitro-4-dimethylamino-benzoësäureäthylester.

Entsteht leicht und quantitativ beim Erhitzen der freien Säure in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure. Beim Verdünnen mit Wasser fällt der Ester in gelben Flocken aus. Dieselben werden, zur Entfernung unveränderter Säure, mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe Blättchen vom Schmp. 80—81°.

Nitrirung der Dimethyl-*p*-amino-benzoësäure.

Es liess sich erwarten, dass durch Nitriren der 4-Dimethylaminobenzoësäure das 3-Nitroderivat entstehen würde, da bei der Nitrirung die Carboxylgruppe nach meta orientirt. Gewöhnliche concentrirte Salpetersäure (63 pCt.) bei Gegenwart von Schwefelsäure ist zur Nitrirung nicht energisch genug. Dieselbe wurde deshalb mit rauchender Salpetersäure ausgeführt.

16.5 g Dimethyl-*p*-aminobenzoësäure wurden in 165 g concentrirter Schwefelsäure gelöst und bei 0° langsam 8 g rauchende Salpetersäure, in 8 g concentrirter Schwefelsäure gelöst, zutropfen gelassen. Nach Beendigung der Nitration lässt man noch einige Zeit stehen und giesst alsdann auf Eis. Das Nitroproduct scheidet sich dabei in hellgelben Flocken aus, welche aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 214—215° erhalten werden, die in den organischen Lösungsmitteln löslich, sowie in Soda und Aetzalkalien leicht löslich sind.

$C_9H_{10}O_4N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.43 pCt.

Zur weiteren Identificirung dieses Productes wurde auch der Aethylester hergestellt. Gelbe Nadeln, Schmp. 80—81°. Die Eigenschaften sind die gleichen wie bei dem durch Aufbau erhaltenen Producte.

$C_{11}H_{14}O_4N_3$. Ber. N 11.66. Gef. N 11.75.

Oxydation der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoësäure.

Durch Oxydation des 3-Nitro-4-dimethylaminobenzaldehyds mit Kaliumpermanganat entsteht, wie soeben angeführt wurde, die 3-Nitro-4-monomethylaminobenzoësäure. Bedenkt man, dass das Permanganat seine oxydirende Wirkung zuerst auf die Aldehydgruppe ausübt, also 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure entsteht, und durch weitere Sauerstoffzufuhr aus Letzterer eine Methylgruppe wegoxydirt wird, so wird es wahrscheinlich, dass durch Oxydation der soeben beschriebenen 3-Nitro-4-dimethylaminobenzoësäure das monomethylirte Derivat erhalten werden kann.

Diese Vermuthung hat sich auch thatsächlich bestätigt. Die Oxydation wurde bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Man löst die Säure in Soda und lässt langsam die für 2 Atome Sauerstoff berechnete Menge Kaliumpermanganatlösung unter tüchtigem Umschütteln zufliessen.

Nach dem Filtriren wurde mit verdünnter Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so Nadeln vom Schmp. 288°. Es ist somit die entstandene Substanz identisch mit der durch Oxydation des Aldehyds erhaltenen 3-Nitro-4-methylaminobenzoësäure. Zur weiteren Identificirung wurde die Säure in den Ester übergeführt, welcher ebenfalls denselben Schmp. 101—102° zeigt.

Mülhausen i. E., Chemie-Schule.

---

158. G. Wagner, St. Moycho und Fr. Zienkowski: Zur Kenntniss des Camphens.

[Vorläufige Mittheilung von Moycho und Zienkowski.]

(Eingegangen am 3. März 1904.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche sind von uns auf Veranlassung von Prof. G. Wagner im chemischen Institut des Warschauer Polytechnicums ausgeführt worden. Der unerwartet frühe Tod unseres hochverehrten Lehrers veranlasst uns, den unter seiner Leitung ausgeführten Theil der Untersuchung in Form einer kurzen Mittheilung der Oeffentlichkeit zu übergeben. Ausführlich gedenken wir die Versuche, mit deren Fortführung wir beschäftigt sind, später zu publiciren.

I. Oxydation des Camphens.

Im Anschluss an frühere Versuche von Wagner unternahmen wir es, das Camphen in grösserer Menge einer Oxydation mit Permanganat

zu unterwerfen, mit der Absicht, die Natur der einzelnen Oxydationsproducte genau festzustellen und daraus Schlüsse auf den Bau des Camphenmoleküls selbst zu ziehen. Dabei zeigte sich, dass man zu einer Reihe von wohldefinirten Körpern gelangt, die einestheils saurer, anderentheils neutraler Natur sind. Wird durch Fractionirung sorgfältig gereinigtes Camphen (Firma Schimmel & Co.) vom Sdp. 158—159° und Schmp. 49.5—50° unter Zusatz einer geringen Menge Benzol in der Kälte erst mit 1-procentigem und dann mit 4-procentigem Permanganat (in einer Menge, die 1 At. Sauerstoff auf 1 Mol. Camphen entspricht) geschüttelt, so findet die Oxydation nur langsam statt, und es bleibt auch nach 10-stündigem Schütteln die grössere Hälfte des Kohlenwasserstoffes unverändert zurück. Die Oxydationsproducte bestehen aus verhältnissmässig viel neutralen und wenig sauren Körpern. Der unangegriffene Theil wurde mit frischem Camphen vermengt und bei 60° mit 4-procentiger Permanganatlösung in einer 3 At. Sauerstoff entsprechenden Menge weiter oxydirt. Der Verbrauch des Permanganats findet hierbei schneller statt, und es bilden sich qualitativ dieselben Producte, wie bei der Oxydation in der Kälte, jedoch in anderem Verhältniss: die Menge der neutralen Producte tritt gegen die der sauren sehr zurück.

Im Ganzen wurden die fünf folgenden, wohlcharakterisirten Verbindungen isolirt:

Camphenylon, $C_9H_{14}O$ Camphenglykol, $C_{10}H_{18}O_2$ Eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$	neutrale Producte,
Camphencamphersäure, $C_{10}H_{18}O_4$ Camphenylsäure, $C_{10}H_{16}O_3$	saure Producte.

Von diesen fünf Verbindungen sind bereits alle, bis auf den Körper $C_{10}H_{16}O_2$, den Wagner und Majewski[1]) in geringer Menge und unreinem Zustande in den Händen gehabt haben, bekannt.

Zu ihrer Isolirung wurde die von Manganschlamm und dem darin enthaltenen unverbrauchten Camphen filtrirte, wässrige Lösung durch Destillation unter gew. Druck von dem mit Wasserdampf flüchtigen Camphenylon befreit, mit Kohlensäure übersättigt und unter vermindertem Druck eingeengt. Das durch Uebersättigung mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzte Gemenge von neutralen Körpern wurde in Aether aufgenommen, und die wässrige Lösung der zurückbleibenden Kaliumsalze nach dem Eindampfen mit Alkohol extrahirt.

[1]) Majewski, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1898.

Die beiden oben erwähnten Säuren wurden nach den Angaben von Wagner und Majewski rein isolirt. Andere Verbindungen von saurem Charakter, die neben diesen beiden Säuren entstehen, liessen wir vorläufig unberücksichtigt.

Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren des Aethers ein Gemisch von Camphenylglykol, $C_{10}H_{18}O_2$, dem Körper $C_{10}H_{16}O_2$ und einem noch nicht näher untersuchten Oel. Das Glykol und der Körper $C_{10}H_{16}O_2$ wurden hieraus durch zeitraubende und mühevolle Krystallisation aus Aether und Ligroïn isolirt.

Von den erwähnten Producten haben wir uns vor allem dem Körper $C_{10}H_{16}O_2$, von dem wir im ganzem etwa 100 g besassen, zugewandt. In ganz reinem Zustande krystallisirt die neue Verbindung aus Aether in prächtigen Tafeln, die bei 169—170° schmelzen.

0.2573 g Sbst.: 0.6709 g CO_2, 0.2276 g H_2O. — 0.2384 g Sbst.: 0.6219 g CO_2. 0.2049 g H_2O. — 0.1844 g Sbst.: 0.4816 g CO_2, 0.1601 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O_2$.	Ber.	C 70.58,	H 10.59.
$C_{10}H_{16}O_2$.	Ber.	» 71.43,	» 9.52.
	Gef.	» 71.11, 71.14, 71.22,	» 9.82, 9.64, 9.64.

Ueber die Natur der neuen Verbindung gaben die bisherigen Versuche noch keinen Aufschluss: der Körper verhält sich indifferent gegen Semicarbazid und Hydroxylamin, röthet kaum fuchsinschweflige Säure, reducirt gar nicht Fehling'sche Lösung, enthält also wahrscheinlich keine Keton- oder Aldehyd-Gruppirung und steht daher wohl kaum zum Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ im Verhältniss eines Keto- oder Aldehyd-Alkohols. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat (3 At. Sauerstoff) liefert die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ ein mit Wasserdampf flüchtiges Keton, dessen Semicarbazon bei 184.5° schmilzt, und ein Gemisch von Säuren, aus dem es gelang, zwei einheitliche Säuren zu isoliren: eine vom Schmp. 197—198°, die sich in Aether sehr leicht löst und die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$ besitzt, und eine in Aether schwer lösliche vom Schmp. 203° und der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O_4$.

0.2604 g Sbst.: 0.6249 g CO_2, 0.1842 g H_2O. — 0.2518 g Sbst.: 0.6064 g CO_2, 0.1796 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_3$.	Ber.	C 65.93,	H 7.69.
	Gef.	» 65.45, 65.68,	» 7.86, 7.93.

0.2768 g Sbst.: 0.6044 g CO_2, 0.2013 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$.	Ber.	C 60.00,	H 8.00.
	Gef.	» 59.55,	» 8.08.

Die Oxydationsproducte sind demnach von denen des Camphenglykols (Camphenylon, Camphenylsäure und wahrscheinlich Camphencamphersäure) ganz verschieden, was auf eine geringe Verwandtschaft der Körper $C_{10}H_{18}O_2$ und $C_{10}H_{16}O_2$ hinzuweisen scheint.

Was das Glykol $C_{10}H_{18}O_2$ anbelangt, so haben wir dasselbe in absolut reinem Zustande (etwa 120 g) vom Schmp. 199—200° isolirt, während Wagner's frühere Präparate grosse Variationen in den Schmelzpunkten zeigten.

Von den mit Camphenylon angestellten Versuchen sei nur angeführt, dass dasselbe mit Amylformiat keine Oxymethylenverbindung zu geben scheint, was auf die Abwesenheit einer CH_2-Gruppe in Nachbarschaft zur CO-Gruppe hinweist.

II. Ueber das Cyclen.

Bei der Behandlung des Camphens mit Kaliumpermanganat entzieht sich ein kleiner Theil der Oxydation, auch wenn dieselbe bei 60° sehr lange fortgesetzt wird. Es hinterbleibt im Manganschlamm ein Product, welches mit Wasserdampf sich verflüchtigt und bei der Destillation in weiten Grenzen (140—180°) übergeht. Der bis 160° siedende Theil wurde zur Befreiung von anhaftendem Camphen mehrere Tage in Benzollösung mit wässrigem Kaliumpermanganat und in Eisessiglösung mit pulverisirtem Kaliumpermanganat geschüttelt; dann zeigte er nach kurzem Erwärmen über Natrium den Schmp. 67.5—67.8° und den Sdp. 152.8—153° bei 757.5 mm Druck.

Den analytischen Angaben nach besitzt der Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$.

0.2521 g Sbst.: 0.8140 g CO_2, 0.2758 g H_2O. — 0.2083 g Sbst.: 0.6723 g CO_2, 0.2282 g H_2O.

$C_{10}H_{18}$.	Ber. C	86.95,	H 13.05.
$C_{10}H_{16}$.	» »	88.23,	» 11.77.
	Gef. »	88.06, 88.03,	» 12.15, 12.17.

Wie seine physikalischen und chemischen Eigenschaften zeigen, ist der von uns gefundene Kohlenwasserstoff mit demjenigen identisch, den Wagner und Godlewski aus dem festen Pinenbromid durch Einwirkung von Zinkstaub erhalten haben[1]) und dem von Wagner der Name Cyclen beigelegt worden ist.

	Cyclen von Wagner und Godlewski	Aus dem Camphen isolirtes Cyclen
Schmp.	66.5—67°	67.5—67.8°
Sdp.	152—152.5°	152.8—153°
Löslichkeit in 5 ccm Eisessig bei 20°	0.49 g	0.489 g

---

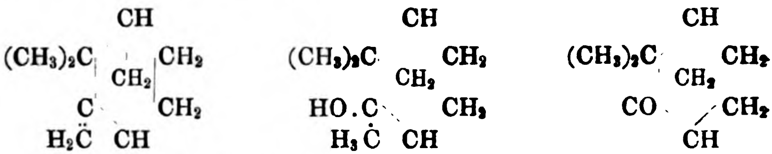
[1]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 29, 121 [1897]. Ueber das Cyclen: Godlewski, Diss., Warschau 1903.

Es scheint also, als ob sich gleichzeitig mit dem Camphen durch Wasserentziehung mittels Zinkchlorid aus Isoborneol noch ein zweiter gesättigter Kohlenwasserstoff (Cyclen) bildete, dessen Menge allerdings sehr gering ist: aus 2700 g Camphen haben wir 10 g von diesem Körper erhalten.

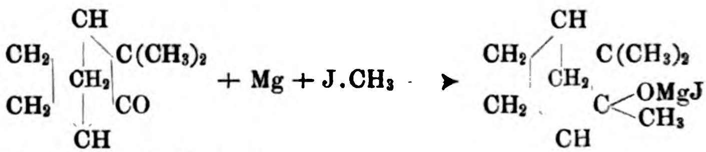
Bezüglich der Auffassung über die Natur dieses Körpers sei auf Erörterungen von G. Wagner hingewiesen[1]).

III. Ueber einen neuen Alkohol $C_{10}H_{17}.OH$.

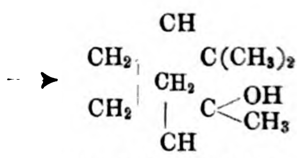
Um Wagner's Auffassung bezüglich der unten angeführten Formeln des Camphens, des Isoborneols und des Camphenylons[2]):



zu prüfen, hat Hr. Tschugajew freundlicher, mündlicher Mittheilung zufolge versucht, ob es nicht gelingt, auf synthetischem Wege, vom Camphenylon ausgehend, unter Zuhülfenahme der Grignard'schen Reaction zum Isoborneol zu gelangen:



Camphenylon (nach Wagner)



Isoborneol (nach Wagner).

Der Versuch wurde von Hrn. Tschugajew nur in ganz kleinem Maassstabe ausgeführt und lieferte einen mit Isoborneol nicht identischen

---

[1]) Protocoll der Sitzung der Naturforscher-Ges. an der Univ. Warschau 16. Mai 1903.

[2]) Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 31, 680 [1899]. Aschan: Die Constitution des Camphers und seiner wichtigsten Derivate. Braunschweig, 1903, 106.

Alkohol. Hr. Tschugajew hatte daraufhin die grosse Freundlichkeit, uns zu gestatten, den bei der Grignard'schen Reaction gebildeten Körper näher zu untersuchen.

Die Grignard'sche Reaction mit Jodmethyl, Magnesium und Camphenilon verläuft quantitativ und führt zu einem Alkohol, welcher von Spuren unveränderten Camphenilons durch Behandeln mit Hydroxylamin gereinigt und mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Unter vermindertem Druck lässt sich der Alkohol nicht destilliren, da er vor dem Schmelzen sublimirt; bei gewöhnlichem Druck siedet er aber unter theilweiser Zersetzung bei 204—206°. Rein haben wir ihn durch Krystallisation aus Ligroïn erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117.5—118°; die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{17}.OH$.

0.2890 g Sbst.: 0.8225 g CO_2, 0.3057 g H_2O.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.92, H 11.69.
Gef. » 77.62, » 11.75.

Mit Phenylisocyanat liefert der neue Alkohol ein Urethan, welches bei 127.5—128°, also zehn Grad tiefer wie das Isobornylurethan, schmilzt.

0.3166 g Sbst.: 14.2 ccm N (16.5°, 758 mm).

$C_{10}H_{17}.O.CO.NH.C_6H_5$. Ber. N 5.13. Gef. N 5.21.

Mit Eisessig und Schwefelsäure nach der Methode von Bertram und Walbaum lieferte der Alkohol ein Product, das bei der Destillation unter vermindertem Druck eine niedrig siedende (63—70° bei 15 mm), aus Camphen bestehende Fraction (Schmp. 49°, Sdp. 158—160° unter gew. Druck) und eine höher siedende (98—103° bei 15 mm), welche nach der Verseifung ein Product lieferte, das bei 191—195° schmolz und wahrscheinlich aus einem Gemische von Isoborneol und dem neuen Alkohol bestand. Die Entstehung des Isoborneols ist wohl darauf zurückzuführen, dass das durch Wasserabspaltung gebildete Camphen durch Aufnahme der Elemente der Essigsäure zum Theil in Isobornylacetat verwandelt wird. Der neue Alkohol scheint optisch inactiv zu sein.

Göttingen, 29. Februar 1904.

159. W. Marckwald: Ueber einige Abkömmlinge der Amylalkohole aus Fuselöl[1]). (IV. Abhandlung über Amylalkohole.)

(Aus dem II. chem. Universitäts-Laboratorium zu Berlin; vorgetragen in der Sitzung vom 13. Januar vom Verfasser.)

Inhalt: Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles. — Die Amylurethane. — Die Löslichkeit von Mischkrystallen der Baryumamylsulfate. — Optisch-active Valeriansäure. — *d*-Amyl-Jodid und -Bromid. — *d*-Methyläthyl-propyl-methan. — *d*-Amylamin. — Die Phenylcarbaminsäureamylester und die Schmelzpunkte ihrer Gemische. — Schluss.

Die Trennung der Amylalkohole des Fuselöles.

In früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dass das le Bel'sche Verfahren zur Anreicherung des optisch-activen Amylalkohols sehr brauchbar ist, um hochprocentigen, activen Alkohol zu gewinnen, dagegen unbrauchbar für die Darstellung des reinen Alkohols. Diese war mir zuerst in Gemeinschaft mit Al. McKenzie durch Ueberführung der Amylalkoholgemische in Nitrophtalestersäuren und deren Trennung durch fractionirte Krystallisation gelungen. Später führte ich auch die vollkommene Trennung der Baryumamylsulfate durch fractionirte Krystallisation durch. Die beiden letzteren Verfahren gestatten mit grösster Leichtigkeit die Darstellung des reinen Isoamylalkohols, weil man sich dann als Ausgangsmaterial des Kartoffel- oder Getreide-Fuselöles bedienen kann, deren Amylalkohol, wie ich früher zeigte, durchschnittlich nur 20 pCt. activen Alkohol enthält. Für die Darstellung von reinem activem Amylalkohol wird man vortheilhaft von Melassefuselöl ausgehen. Ich hatte früher solches im wesentlichen nur aus böhmischen Fabriken zur Verfügung. Neuere Untersuchungen mehrerer Proben von Melassefuselöl aus verschiedenen Gegenden Deutschlands und Frankreichs haben bestätigt, dass der daraus gewonnene Amylalkohol allgemein aus einem Gemenge von ungefähr gleichen Theilen Isoamylalkohol und *d*-Amylalkohol besteht. Wenn man, wie dies in der Regel der Fall sein wird, aus diesem Alkoholgemisch nur den optisch-activen Alkohol möglichst bequem und ohne Rücksicht auf vollständige Ausnutzung des relativ geringwerthigen

[1]) Die Experimentaluntersuchungen, über welche in dieser Abhandlung berichtet wird, sind grössten Theils von den HHrn. B. v. Lenski und E. Hesse durchgeführt worden. Der Antheil eines jeden von ihnen ergiebt sich aus den Dissertationen: B. v. Lenski, Beitrag zur Kenntniss der Trennung von Mischkrystallen, Berlin 1903; E. Hesse, Ueber Derivate der Amylalkohole des Fuselöls, Berlin 1904.

Ausgangsmaterials gewinnen will, so empfehle ich das folgende Verfahren.

Man sättigt das Gemenge der Amylalkohole unter Abkühlung mit Eiswasser mit Chlorwasserstoff und erhitzt es dann im Autoclaven 5 Stunden lang auf 110°. Aus dem Reactionsproduct erhält man durch fractionirte Destillation 35—40 pCt. vom Gewichte des angewandten Alkohols zurück. In diesem beträgt nun aber das Verhältniss von activem zu inactivem Alkohol nicht mehr 1:1, sondern etwa 4:1. Von diesem Gemenge ausgehend, stellt man in der früher beschriebenen Weise die 3-Nitrophtal-1-amylestersäure her und scheidet die active Verbindung durch fractionirte Krystallisation rein ab.

Dieses Verfahren hatte ich schon vor längerer Zeit Hrn. Aug. Klages auf eine Anfrage hin brieflich mitgetheilt. Aus einer soeben erschienenen Abhandlung von Aug. Klages und R. Sautter[1]) ersehe ich nun zu meiner Ueberraschung, dass die Autoren von dem Verfahren sehr wenig befriedigt sind. Unter diesen Umständen sehe ich mich veranlasst, den Ausbeuteangaben dieser Autoren die entsprechenden Daten aus der Dissertation des Hrn. Hesse gegenüberzustellen.

Klages und Sautter sättigten 8800 g Amylalkohol, α_D = ca. —5° (l = 2), mit Salzsäuregas, erhitzten 4 Stunden auf 100° und erhielten 1450 g Amylalkohol vom Drehungswinkel α_D = —7.46° (l = 2), neben 6 kg Amylchlorid. Da 6 kg Amylchlorid etwa 5 kg Amylalkohol entsprechen, so bleibt hier ein gänzlich unaufgeklärtes Manco von 2350 g, mehr als 25 pCt. des angewandten Amylalkohols, bei einer Reaction, die nur in ganz untergeordneter Menge als Nebenproduct Amyläther giebt. Die erzielte Ausbeute an Amylalkohol betrug 16.5 pCt.

Hesse ging von 1950 g Amylalkohol vom Drehungswinkel α_D = — 5.29° (l = 2) aus. Nach 5-stündigem Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung auf 110° wurden 710 g Amylalkohol, α_D = — 7.76° (l = 2), zurückgewonnen. Ausbeute 36.3 pCt.

Das Drehungsvermögen der Alkohole, von denen Klages und Sautter einerseits, Hesse andererseits bei der Esterificirung der Nitrophtalsäure ausgingen, war nahezu das gleiche. Klages und Sautter esterificirten 1483 g Nitrophtalsäure und erhielten 307 g reine, active Estersäure, Hesse esterificirte 290 g Nitrophtalsäure und erhielt 210 g reine, active Estersäure; die Ausbeute der Ersteren betrug sonach 20.7 pCt., diejenige des Letzteren 72.4 pCt. vom Gewichte der angewandten Säure.

Den Schmelzpunkt der reinen, activen Estersäure fanden Klages und Sautter bei 111—112° (Marckwald 113.5—114.5°); Hesse setzte die fractionirte Krystallisation fort, bis er den Schmp. 113 — 114° erreicht hatte. Da an der Reinheit des Productes der HHrn. Klages und Sautter kein Zweifel besteht, so muss die Differenz in diesen Beobachtungen auf Abweichungen der Thermometer beruhen. Da ich mein Präparat für die in St. Louis

[1]) Diese Berichte 37, 649 [1904].

auszustellende Sammlung hergegeben habe, bin ich zur Zeit ausser Stande, diese Frage an meinem Präparat nachzuprüfen.

Da schliesslich Klages und Sautter hervorheben, dass die Darstellung von 85 g reinem, optisch-activem Amylalkohol einen Zeitaufwand von 5 Monaten erforderte, so sei noch hinzugefügt, dass Hr. stud. Hesse meiner Erinnerung nach seine 55 g reinen Alkohols in wenigen Wochen hergestellt hat.

Die Amylurethane.

Die Schwierigkeit der Trennung der Amylalkohole ist in der theoretisch sehr merkwürdigen Thatsache zu suchen, dass alle bisher von mir untersuchten, krystallisirten Derivate der beiden Alkohole mehr oder minder weitgehend Mischkrystalle bilden. Es stand zu erwarten, dass diese Eigenschaft um so mehr zurücktreten würde, je kleiner das in den Molekülen der Derivate enthaltene, gemeinsame Radical sein würde. Die Alkohole selbst durch Abkühlung zur Krystallisation zu bringen, gelang nicht. Daher wurden die Urethane untersucht, bei welchen das gemeinsame Radical $.CO.NH_2$ verhältnissmässig sehr klein ist. Doch zeigte sich auch hier eine, wenn auch geringe, Neigung zur Bildung fester Lösungen. Das Isoamylurethan nimmt von dem activen Isomeren fast nichts auf, wohl aber ist umgekehrt in den Krystallen des activen Urethans die Isoverbindung recht beträchtlich löslich. Da man nun den Isoamylalkohol, wie oben erwähnt, auch auf anderem Wege leicht rein erhalten kann, so ist durch diese Untersuchung kein bequemerer Weg zur Trennung der beiden Alkohole gewonnen worden.

Zur Darstellung des Isoamylurethans gingen wir von einem Alkoholgemisch aus, welches 20 pCt. activen Alkohols enthielt, $\alpha_D = -1.83^0$ $(l = 2)$. Der daraus gewonnene Chlorkohlensäureester drehte ebenso stark wie der Alkohol, aber nach entgegengesetzter Richtung. Da auch aus einem Alkohol mit 75 pCt. *d*-Amylalkohol, $\alpha_D = -7.17^0$ $(l = 2)$, ein Chlorkohlensäureester vom Drehungswinkel $\alpha_D = +7.10^0$ $(l = 2)$ gewonnen wurde, so konnte auf die Bestimmung des Drehungsvermögens des reinen, activen Esters verzichtet werden.

Aus dem Chlorkohlensäureamylester vom Drehungswinkel $\alpha_D = +1.83^0$ $(l = 2)$ wurde das Urethan dargestellt. Es schmolz bei 58.5—59.5°. Beim Umkrystallisiren aus Ligroïn stieg der Schmelzpunkt schnell bis auf 64.5°. Alsdann war die Lösung der Krystalle völlig inactiv. Das früher beschriebene Isoamylurethan[1]) enthielt offenbar actives Urethan. In der Mutterlauge vom Isoamylurethan bleibt ein Gemenge desselben mit etwa der gleichen Menge des activen Isomeren.

[1]) Medlock, Ann. d. Chem. 71, 106 [1849].

Aus Chlorkohlensäureamylester vom Drehungswinkel $\alpha_D = + 7.10^0$ ($l = 2$) wurde ebenfalls das Urethan bereitet. Es schmolz bei 54—55.5°. Beim Umkrystallisiren aus Ligroïn erhöhte sich, auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Lösungsmittel, der Schmelzpunkt nur wenig. Er stieg auf 57—58°. Eine Probe zeigte nach nochmaligem Umkrystallisiren nur eine kaum merkbare Erhöhung der Schmelztemperatur. Trotzdem lag nicht das reine *d*-Amylurethan vor, denn als der Ester durch Kochen mit Alkali verseift wurde, zeigte der abgespaltene Alkohol den Drehungswinkel $\alpha_D = - 8.69^0$ ($l = 2$), enthielt also noch etwa 10 pCt. Isoalkohol.

Zur weiteren Aufklärung wurde in kleiner Menge aus reinem *d*-Alkohol auf dem gleichen Wege das Urethan dargestellt. Es schmilzt bei 61°, ist in Alkohol, Benzol und Aether leicht, in Wasser auch in der Hitze ziemlich schwer, in Ligroïn in der Hitze leicht, in der Kälte schwer löslich. Das Drehungsvermögen beträgt in Benzol, $c = 10$, $[\alpha]_D = + 3.32^0$. Um nun zu beweisen, dass diese Substanz mit dem Isoamylurethan eine feste Lösung bildet, aber umgekehrt von Isoamylurethankrystallen nur unerheblich aufgenommen wird, wurden Gemische hergestellt, welche einerseits 90 pCt. active und 10 pCt. inactive Verbindung, andererseits 90 pCt. inactive und 10 pCt. active Verbindung enthielten. Das letztere Gemisch schmolz bei 59—61°. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn stieg der Schmelzpunkt auf 62.5—63°, und das Präparat zeigte in 10-procentiger Benzollösung im 2 dm-Rohr einen Drehungswinkel von + 0.01°, war also innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler inactiv. Das Krystallgemisch mit 90 pCt. *d*-Urethan schmolz bei 56—57.5°. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn stieg der Schmelzpunkt auf 58—59.5°. Diese Krystalle zeigten nun in Benzollösung eine specifische Drehung $[\alpha]_D = + 3.13^0$, enthielten also noch 6 pCt. Isoamylurethan.

Die Löslichkeit von Mischkrystallen der Baryumamylsulfate.

Dass die Baryumamylsulfate eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, welche durch fractionirte Krystallisation entmischt werden können, ist schon früher gezeigt worden. Da die Löslichkeit solcher Mischkrystalle nur an wenigen Beispielen bisher studirt ist, wurden die Verhältnisse an diesem Salzpaare näher untersucht. Durch diese Untersuchung wird zugleich ein Ueberblick über den Verlauf, den die fractionirte Krystallisation der Salzmischung nimmt, gewonnen. Wir gingen von Amylalkohol aus Melassefuselöl, $\alpha_D = - 5.2^0$ ($l = 2$), also einem Gemisch von 54 Theilen activen und 46 Theilen Isoamylalkohol aus. Die Baryumamylsulfate wurden in

bekannter Weise fractionirt krystallisirt, bis nach der Zerlegung in 12 Fractionen die beiden Endfractionen reines actives bezw. Isoamylsulfat enthielten. Die Bodenkörper in den einzelnen Fractionen wurden dann polarimetrisch analysirt und zeigten folgende Zusammensetzung:

	Gehalt des gelösten Salzes an d-Ba$(C_5H_{11}SO_4)_2 + 2H_2O$		Gehalt des gelösten Salzes an d-Ba$(C_5H_{11}SO_4)_2 + 2H_2O$
Fraction I	100 pCt.	Fraction VII	61 pCt.
Fraction II	99 »	Fraction VIII	40 »
Fraction III	96 »	Fraction IX	18 »
Fraction IV	90 »	Fraction X	7 »
Fraction V	83 »	Fraction XI	2 »
Fraction VI	73 »	Fraction XII	0 »

Nun galt es, das Gesetz, nach welchem sich die Löslichkeit der Mischkrystalle mit der Zusammensetzung ändert, zu ermitteln und zugleich einige Aufklärung über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der ausgeschiedenen Mischkrystalle von derjenigen der Lösung zu gewinnen. Da die beiden Salze isomorph sind — sie haben, wie früher gezeigt wurde, die Zusammensetzung $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2 + 2H_2O$ —, so so steht als einziges analytisches Hülfsmittel die Beobachtung des Drehungsvermögens zu Gebote. Die specifische Drehung des activen Salzes, die früher zu $[\alpha]_D = +2.58^0$ angegeben wurde, beträgt nach den neueren, möglichst exacten Messungen $[\alpha]_D = +2.52^0$. Da die an activem Salz ärmeren Mischungen bei Zimmertemperatur nicht viel concentrirtere als 10-procentige Lösungen geben, so konnte also im 2 dm-Rohr bei einer vorausgesetzten Genauigkeit von 0.01^0 die Zusammensetzung einer Salzmischung nicht genauer als auf 2 pCt. festgesetzt werden.

Die Bestimmungen wurden im wesentlichen, selbstverständlich unter Einhaltung aller gebotenen Vorsichtsmaassregeln[1]), in folgender Weise vorgenommen. Eine gewogene Menge der Mischkrystalle, deren Zusammensetzung zuvor bestimmt war, wurde mit einer gewogenen Menge Wasser in einer geeigneten Flasche zusammengebracht, durch Erwärmen gelöst, bis zur beginnenden Krystallisation abgekühlt und nun zwei Stunden lang bei 20.5^0 geschüttelt. Dann wurde die Lösung analysirt, indem der Baryumgehalt und das Drehungsvermögen bestimmt wurden. Der Bodenkörper wurde abgesogen und dessen specifische Drehung bestimmt. Die Analyse des Bodenkörpers hat lediglich orientirende Bedeutung. Denn für eine exacte Bestimmung wäre es nothwendig gewesen, einen verhältnissmässig sehr kleinen Theil des

[1]) Betreffs der Einzelheiten sei auf die Dissertation des Hrn. v. Lenski verwiesen.

überhaupt Gelösten als Bodenkörper abzuscheiden. Das geringe Drehungsvermögen des activen Salzes machte aber zur Erzielung einer einigermaassen genauen Analyse die Abscheidung von mehreren Grammen Bodenkörper erforderlich. Die Anwendung von hunderten von Grammen der Salzmischung zu den Löslichkeitsversuchen hätte indessen andere, kaum zu überwindende Schwierigkeiten geboten. Wegen der beträchtlichen Fehlerquellen, welche der Untersuchung des Bodenkörpers ohnehin anhafteten, war es daher ganz unbedenklich, dass man sich mit dem blossen Absaugen der Mutterlauge begnügte. Dass gleichwohl auch diese Bestimmungen leidlich zuverlässig sind, konnte durch eine Probe sichergestellt werden. Zu dem Zwecke wurden, wie angegeben, das zu jedem Versuche verwendete Salz und Lösungsmittel gewogen und die Zusammensetzung des Salzes bestimmt. Durch die Analyse der Lösung erfuhr man, wie viel von jedem der beiden Salze das Wasser aufgenommen hatte, durch die Analyse des Bodenkörpers dessen Zusammensetzung. Durch Combination dieser Werthe liess sich die Zusammensetzung des Ausgangssalzes berechnen und der so berechnete Werth mit dem beobachteten vergleichen. Das Ergebniss zeigt die folgende Tabelle.

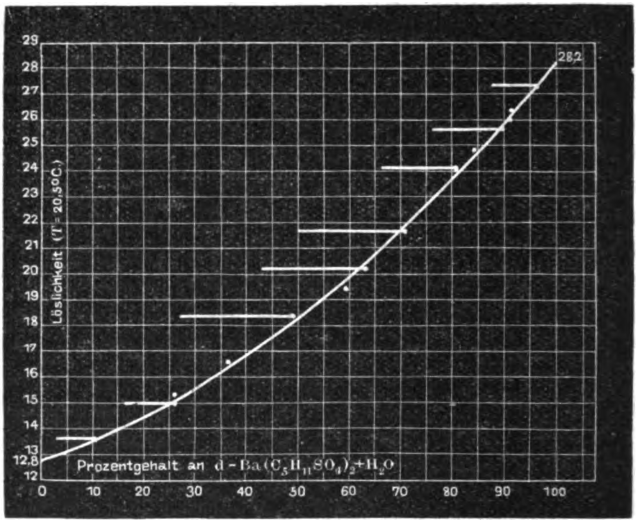
Procentgehalt an activem $Ba(C_5H_{11}SO_4)_2 + 2H_2O$			
des in Lösung befindlichen Salzes	des Bodenkörpers	des Ausgangssalzes gefunden	des Ausgangssalzes berechnet
96.2	88.4	90.2	92.6
89.3	76.9	81.2	83.2
80.8	66.7	73.9	73.5
71.2	50.3	58.3	60.1
63.1	43.1	54.6	53.9
49.6	27.0	38.4	35.9
25.8	16.4	19.3	21.1
10.6	3.11	7.3	5.6

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden noch durch einige solche vermehrt, bei welchen die Untersuchung des Bodenkörpers unterblieb. Die Resultate sind in dem Diagramm auf S. 1044 dargestellt, in welchem der Gehalt des Salzgemisches an activem Salz auf die Ordinate, die Löslichkeit des Salzgemisches auf die Abscisse eingetragen wurde. Die so erhaltenen Punkte liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler auf einer Parabel von der Form:

$$y = 12.8 + 0.066\,x + 0.00088\,x^2.$$

In dem Diagramm sind auch die einer jeden Lösung entsprechenden Bodenkörper verzeichnet, soweit ihre Zusammensetzung bestimmt wurde. Um einen bequemen Ueberblick über die Abweichung der

Curve von der Beobachtung zu geben, sind in der folgenden Tabelle die für die Löslichkeiten berechnete Zusammensetzung der Salzmischungen der beobachteten gegenübergestellt. Da die Bestimmung der



Löslichkeit mit sehr viel grösserer Genauigkeit ausgeführt werden konnte als diejenige der Zusammensetzung der Salzmischung, so empfahl sich diese Anordnung. Man sieht, dass die Abweichung der beobachteten von den berechneten Werthen die Grenze der Beobachtungsfehler von 2 pCt. nur einmal erreicht.

Löslichkeit 100 Theile Wasser lösen bei 20.5° Theile Salz	Procentgehalt des gelösten Salzes an d-$Ba(C_6H_{11}SO_4)_2 + 2H_2O$ berechnet	gefunden
28.2	100.0	100.0
27.3	96.3	96.2
26.3	91.9	91.6
26.0	90.6	90.9
25.6	88.8	89.3
24.8	85.2	84.5
24.1	81.9	80.8
21.7	69.8	71.2
20.2	61.5	63.1
19.5	57.5	59.5
18.3	50.0	49.6
16.6	38.2	36.3
15.3	27.7	26.2
15.0	24.8	25.8
13.6	10.6	10.6
12.8	0	0

Optisch-active Valeriansäure.

Die *d*-Methyl-äthyl-essigsäure ist zwar von Taverne[1]) als Spaltungsproduct des Convolvulins und von W. Marckwald[2]) synthetisch dargestellt worden, aber die Oxydation des reinen *d*-Amylalkohols zu der zugehörigen Valeriansäure stand noch aus. Da die bisher für die Oxydation der Amylalkohole gegebenen Vorschriften nicht befriedigten, so sei hier eine solche mitgetheilt, welche die Valeriansäure in einer Ausbeute von mehr als 50 pCt. der Theorie lieferte.

26 g Kaliumbichromat wurden in 330 g Wasser gelöst, 35 g concentrirte Schwefelsäure zugefügt und dann 10 g Amylalkohol langsam zufliessen gelassen. Nun schüttelte man eine Stunde lang bei Zimmertemperatur und erhitzte dann am Rückflusskühler zum gelinden Sieden, bis die Chromsäure völlig reducirt war. Die Lösung wurde der Destillation unterworfen, wobei mit dem Wasser Valeriansäure und deren Amylester überging. Das Destillat wurde mit Alkali versetzt und gekocht. Dadurch wurde nicht nur die Säure gelöst, sondern auch der Ester verseift. Die alkoholische Lösung wurde durch Abdampfen stark concentrirt, mit Schwefelsäure versetzt und so die Valeriansäure abgeschieden. Der kleine, in Lösung verbliebene Antheil wurde durch Ausäthern gewonnen. Die durch wasserfreies Natriumsulfat und Phosphorsäureanhydrid getrocknete Säure wurde destillirt. Die Ausbeute betrug 6 g. Das Drehungsvermögen wurde noch ein wenig höher gefunden als es früher beobachtet war. Der Drehungswinkel betrug $\alpha_D = + 8.75^0$ ($l = 0.5$), während für die gleiche Rohrlänge die synthetische Säure den Werth $\alpha_D = + 8.33^0$ gab.

d-Amyljodid.

Das reine active Amyljodid ist bereits von Klages und Sautter[3]) beschrieben worden. Wir haben den Angaben dieser Autoren hinzuzufügen, dass sich das Jodid nicht aus Phosphorjodid und dem Alkohol völlig rein herstellen lässt, weil dann eine geringe Racemisirung eintritt. Wir haben es daher, wie die genannten Autoren, aus Amylalkohol und Jodwasserstoff bereitet. Das spec. Gewicht fanden wir $d_4^{20} = 1.524$, die spec. Drehung $[\alpha]_D^{20} = + 5.64^0$. Die Rotationsdispersion ergiebt sich aus der folgenden Tabelle.

	$t = 20^0$	$l = 0.5$ dm	
Roth	$\lambda = 665.9\ \mu\mu$	$\alpha = + 3^0\,22'$	$[\alpha] = + 4.42^0$
Gelb (Na)	$\lambda = 588.0\ \mu\mu$	$\alpha = + 4^0\,18'$	$[\alpha] = + 5.64^0$
Grün	$\lambda = 533.0\ \mu\mu$	$\alpha = + 5^0\,15'$	$[\alpha] = + 6.89^0$
Hellblau	$\lambda = 488.5\ \mu\mu$	$\alpha = + 6^0\,15'$	$[\alpha] = + 8.20^0$
Dunkelblau	$\lambda = 448.2\ \mu\mu$	$\alpha = + 7^0\,31'$	$[\alpha] = + 9.86^0$.

[1]) Rec. d. trav. chim. d. P.-B. 13, 187 [1894].

[2]) Diese Berichte 32, 1089 [1899]. [3]) loc. cit.

d-Amylbromid.

Das Bromid wurde ähnlich dem Jodid so bereitet, dass der active Amylalkohol unter Eiskühlung mit troknem Bromwasserstoff gesättigt und dann 3 Stunden auf 100° erhitzt wurde. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gewaschen und dann zur Entfernung einer geringen Menge unveränderten Alkohols mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt. Nach nochmaligem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium sott das Bromid bei 118—120°. Das spec. Gewicht betrug $d_4^{20} = 1.221$, das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +3.68^0$.

d-Methyl-äthyl-propyl-methan

ist der einfachste, optisch-active Kohlenwasserstoff. Seine Darstellung ist daher schon wiederholentlich angestrebt worden, indessen sind die von Just[1]) und Welt[2]) beschriebenen Verbindungen mit 40—60 pCt. inactiver Bestandtheile verunreinigt gewesen. Wie jene Autoren benutzten wir zur Synthese des Kohlenwasserstoffs die Wurtz'sche Reaction, indem wir das *d*-Amyljodid mit Aethyljodid und Natrium behandelten:

$$\frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.CH_2J + C_2H_5J + 2Na = 2NaJ + \frac{CH_3}{C_2H_5}\!>\!CH.C_3H_7.$$

Am gut wirkenden Rückflusskühler wurden in einem Kölbchen 28 g *d*-Amyljodid, 21 g Aethyljodid und 7 g Natrium vereinigt. In der Kälte fand keine Reaction statt, erst beim Eintauchen in lauwarmes Wasser. Sie begann dann so stürmisch zu werden, dass mit Eiswasser gekühlt werden musste. Als die Hauptreaction vorüber war, wurden nochmals 28 g *d*-Amyljodid, 21 g Aethyljodid und 7 g Natrium in das Kölbchen gebracht und dann längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wobei das Natrium sich in weisses, aufgeblähtes Jodnatrium umsetzte.

Der Kohlenwasserstoff wurde abdestillirt, erwies sich aber noch als jodhaltig. Um eine vollständige Umsetzung der Jodide mit Natrium zu erzielen, muss man nämlich schliesslich im geschlossenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzen. Dies wollten wir wegen der Gefahr der Racemisirung vermeiden und fanden, dass man zwar durch andauerndes Kochen mit Natrium nicht oder doch höchstens sehr langsam zum Ziele gelangt, wohl aber wenn man dieses durch Kalium ersetzt. Nach 12-stündigem Kochen des Kohlenwasserstoffs mit kleinen Stücken Kalium blieb neu eingetragenes Metall dauernd blank, und nun liess sich kein Jod mehr in der Flüssigkeit nachweisen. Der nunmehr abdestillirte Kohlenwasserstoff wurde zur Beseitigung kleiner Mengen

[1]) Ann. d. Chem. 220, 154 [1884]. [2]) Compt. rend. 119, 743 [1894].

von Alkylenen mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und mit einem Siedeaufsatz fractionirt. Der grösste Theil ging bei 90—92° über, ein kleiner Theil, offenbar aus Diamyl bestehend, sott bei 160°, doch war die Menge des Letzteren zu gering, um das Drehungsvermögen zu bestimmen

Das Methyl-äthyl-propyl-methan zeigte das spec. Gewicht $d_4^{20} = 0.6865$ und das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +9.5^0$. Die Elementaranalyse war wegen der grossen Flüchtigkeit der Substanz ziemlich schwierig, zumal sie bei hoher Sommertemperatur ausgeführt werden musste.

0.2542 g Sbst.: 0.7783 g CO_2, 0.3631 g H_2O.

C_7H_{16}. Ber. C 83.9, H 4.18.

Gef. » 83.5, » 4.02.

d-Amylamin.

Das optisch-active Amylamin ist schon vielfach und auf sehr verschiedenen Wegen aus unreinem Amylalkohol dargestellt worden. So sehr auch die Eigenschaften der beschriebenen Basen unter einander abweichen, so stimmen sie doch darin überein, dass die Basen linksdrehend sind. Da alle übrigen Abkömmlinge des linksdrehenden *d*-Amylalkohols, welche bisher bekannt sind, die Polarisationsebene nach rechts ablenken, so bot die Darstellung des reinen *d*-Amylamins ein besonderes Interesse.

Abweichend von den früher angewandten Darstellungsweisen benutzten wir die Graebe-Gabriel'sche Methode zur Gewinnung der Base. Das Isoamylamin ist bereits von Neumann[1]) aus dem Isoamylphtalimid dargestellt worden. Da dieser zweifellos nicht von reinem Isoamylbromid ausgegangen war, sondern von einem solchen, welches actives Bromid enthielt, so haben wir dessen Versuche unter Anwendung von reinem Isoamylbromid wiederholt und die reinen Isoamylderivate dargestellt. Indessen haben wir den Angaben Neumann's nur hinzuzufügen, dass das reine Isoamylphtalimid, welches als Oel beschrieben ist, bei guter Kühlung krystallisirt und bei 12.5° schmilzt.

Das *d*-Amylphtalimid wurde durch dreistündiges Erhitzen von äquimolekularen Mengen Phtalimidkalium und *d*-Amylbromid im geschlossenen Rohr auf 200° gewonnen. Nach dem Erkalten wurde der braune Brei mit heissem Wasser aus dem Rohre herausgespült und gekocht, wobei sich ein braunes, dickes Oel abschied, welches mit Aether aufgenommen wurde. Mit verdünnter Natronlauge wurde das in der ätherischen Lösung enthaltene Phtalimid ausgeschüttelt, die

[1]) Diese Berichte 23, 998 [1890].

Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand destillirt. Das *d*-Amylphtalimid ging bei 303° als schwach gelb gefärbtes Oel über. In einer Kältemischung erstarrte es und schmolz dann bei 23°. Sein spec. Gewicht betrug $d_4^{25} = 1.0930$, sein spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{25} = +7.53°$.

0.4816 g Sbst.: 29.1 ccm N (22°, 753.7 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$. Ber. N 6.5. Gef. N 6.8.

Die *d*-Amylphtalaminsäure wurde aus dem Imid durch Erwärmen mit 10 procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade dargestellt, aus der Lösung durch Salzsäure gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält sie so in weissen, bei 123° schmelzenden Blättchen.

0.1522 g Sbst.: 0.3675 g CO_2, 0.0993 g H_2O.

$C_{13}H_{17}O_3N$. Ber. C 66.3, H 7.3.

Gef. » 65.9, » 7.3.

Zur Darstellung des *d*-Amylamins wurden 18 g *d*-Amylphtalimid auf dem Wasserbade in 35 ccm 10 procentiger Natronlauge gelöst, also in etwas mehr als theoretisch nöthig war, um sie in amylphtalaminsaures Natrium überzuführen. Allmählich wurden zu der kalten Lösung 110 ccm 12.5-procentiger Salzsäure gesetzt, wobei sich die Amylphtalaminsäure ausschied. Beim Kochen ging Letztere in Lösung, da sie durch die überschüssige Salzsäure in Amylamin und Phtalsäure gespalten wurde; nur eine geringe Menge Oel blieb zurück. Bei Anwendung starker Salzsäure war die Menge des Oeles bedeutend grösser, wie Vorversuche gezeigt haben. Das Oel ist Amylphtalimid, in welches ein Theil der Amylphtalaminsäure auf Zusatz von Salzsäure zurückverwandelt wird. — Die Lösung wurde stark alkalisch gemacht und das freie *d*-Amylamin mit Wasserdämpfen abdestillirt. Die zuerst übergehenden 20 ccm Flüssigkeit enthielten die Hauptmenge der Base gelöst und wurden daher gesondert aufgefangen. Durch Zusatz von Aetzkali wurde das *d*-Amylamin von der Hauptmenge des Wassers abgeschieden. Das weitere Destillat wurde mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne gedampft, der Rückstand in ganz wenig Wasser gelöst, das *d*-Amylamin durch Aetzkali abgeschieden und zur Hauptmenge gegeben. Das gesammte *d*-Amylamin wurde nun über Aetzkali erst in der Kälte, dann in der Hitze entwässert und schliesslich über Natrium destillirt. Es sott bei 95.5—96°. Die Ausbeute betrug 72 pCt. der Theorie, nämlich 5.2 g. Das spec. Gewicht wurde zu $d_4^{25} = 0.7505$, das spec. Drehungsvermögen zu $[\alpha]_D^{25} = -5.86°$ ermittelt. Die Reinheit der Base wurde durch Titration mit 0.1455-*n*. Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator geprüft.

0.2755 g *d*-Amylamin verbrauchten 21.44 ccm Säure.

Ber. 21.73 » »

Das Platinchloriddoppelsalz ist ziemlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. Es bildet gelbe Schuppen, die sich gegen 240°, ohne zu schmelzen, zersetzen.

0.1319 g Sbst.: 0.0440 g Pt.

$(C_5H_{13}N)_2.H_2PtCl_6$. Ber. Pt 33.4. Gef. Pt 33.4.

Das salzsaure *d*-Amylamin ist hygroskopisch und schmilzt bei 176°. Seine Lösung erwies sich im 2 dm-Rohr als völlig inactiv. Es wurden 7-, 20- und 30-procentige, wässrige Lösungen in einem Polarisationsapparat geprüft, der die Beobachtung mit einer Genauigkeit von 0.01° gestattete. Dass nicht etwa bei der Salzbildung eine Racemisirung erfolgt war, wurde durch Abscheidung der activen Base aus dem inactiven Salz sichergestellt. Die Inactivität des Salzes ist also nur scheinbar.

Die Phenylcarbaminsäureamylester und die Schmelzpunkte ihrer Gemische.

H. Goldschmidt und St. Freund[1]) haben bereits einen optisch-activen Phenylcarbaminsäureamylester beschrieben, welchen sie aus einem activen Amylalkohol vom specifischen Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -4.29^0$, also mit einem Gehalt von 73.8 pCt. *d*-Amylalkohol, bereiteten. Der Ester zeigte in Chloroformlösung die specifische Drehung $[\alpha]_D = +4.19^0$ (c = 7.6) und den Schmp. 30—31°.

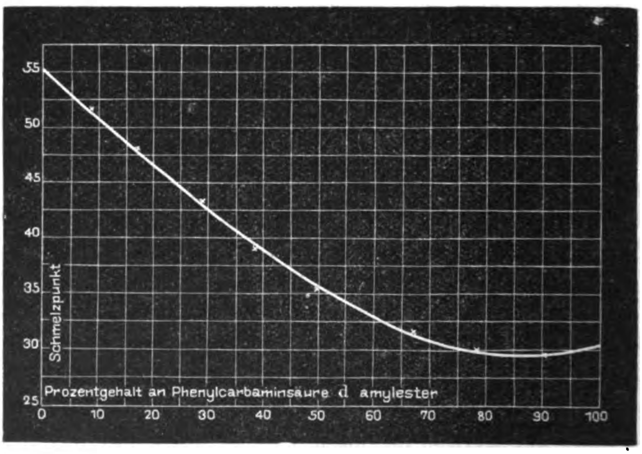
Als wir den Phenylcarbaminsäure-*d*-amylester aus *d*-Amylalkohol und Phenylisocyanat bereiteten, erhielten wir aus Ligroïn weisse Krystalle, welche in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren und bei 30° schmolzen. Die Verbindung zeigte in Chloroformlösung das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +6.4^0$ (c = 5) und $[\alpha]_D = +6.6^0$ (c = 15). Während also der Schmelzpunkt mit dem von Goldschmidt und Freund übereinstimmte, zeigte das Drehungsvermögen, dass die früher beschriebene Substanz nur etwa 65 pCt. von dem activen Ester enthalten hatte. Nach den früheren Erfahrungen war zu erwarten, dass der Carbaminsäure-*d*-amylester mit dem isomeren Isoamylester Mischkrystalle bilden würde. Darin konnte die Aufklärung dafür gefunden werden, dass der reine active Ester und die Goldschmidt-Freund'sche Mischung den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Es bot daher einiges Interesse, die Schmelzpunkte der Mischungen von activem und Iso-Amylester zu untersuchen.

Zu dem Zwecke wurde der Phenylcarbaminsäure-isoamylester aus Isoamylalkohol und Phenylisocyanat hergestellt. Er ähnelt dem activen Ester und schmilzt bei 55°.

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 14, 394 [1894].

Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in dem bekannten Beckmann'schen Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunkte unter Anwendung eines in $^1/_{10}$-Grade eingetheilten Thermometers vorgenommen. Isomorphe Mischungen zeigen bekanntlich im allgemeinen keine scharfen Erstarrungspunkte, weil sie nicht ganz homogen erstarren. In unserem Falle war aber das Erstarrungsintervall so klein, dass die ganze Masse stets fest wurde, bevor das Thermometer um mehr als höchstens wenige Zehntelgrade gefallen war. Als Schmelzpunkt wurde der höchste Stand des Thermometers nach dem Beginn der Krystallisation notirt. Die Beobachtungen wurden in ein Coordinatensystem so eingetragen, dass der Procentgehalt an activem Ester auf der Abscisse, die Schmelztemperatur auf der Ordinate abgetragen wurde. Die mathematische Behandlung der Beobachtungsresultate zeigte, dass die beiden Ester eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen bilden, deren Schmelzpunkte auf einer Hyperbel liegen (vergl. das Diagramm).

Schmelzpunktscurve des aus Phenylcarbaminsäure-*d*- und *iso*-amylester bestehenden Gemisches.



Die Curve ist nach der durch Annäherung berechneten Formel

$$\frac{(y + 0.90)^2}{30.44^2} - \frac{(x - 86.49)^2}{55.13^2} = 1$$

construirt. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass die grösste Abweichung der beobachteten von den berechneten Werthen 0.2° beträgt, also innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

Procentgehalt an Phenylcarbaminsäure-*d*-amylester x	Schmelzpunkt berechnet y	Schmelzpunkt gefunden y
0.0	55.1°	55.0°
8.2	51.5°	51.6°
16.6	47.8°	48.0°
28.7	42.9°	43.0°
38.3	39.3°	39.1°
49.9	35.5°	35.3°
66.7	31.4°	31.5°
78.0	29.9°	30.0°
90.1	29.6°	29.6°
100.0	30.4°	30.3°

Schluss.

In einer früheren Mittheilung über den gleichen Gegenstand hatte ich darauf hingewiesen, dass die Frage der Prüfung bedürfe, ob man berechtigt sei, aus dem Drehungsvermögen der Amylalkohol-Abkömmlinge, welche in so grosser Zahl aus unreinem, activem Amylalkohol früher dargestellt worden sind, durch Umrechnung auf das Drehungsvermögen der reinen Verbindungen zu schliessen, in so weit man die Zusammensetzung des Ausgangsalkohols kennt. Für solche Stoffe, die sich nach völlig quantitativ verlaufenden Reactionen bildeten und bei denen ausserdem eine Entmischung durch Umkrystallisiren ausgeschlossen war, mag dies angängig sein. Dass es bei allen anderen Stoffen unzulässig ist, zeigt sich, wenn man die Ergebnisse der Untersuchungen, über die im Vorstehenden berichtet worden ist, mit den älteren Literaturangaben vergleicht. Dass Goldschmidt und Freund, von 73.8-procentigem, activem Alkohol ausgehend, einen 65-procentigen, activen Phenylcarbaminsäureester erhielten, ist schon erwähnt worden. Es möge genügen, diesem Fall einen zweiten, der besonders krass ist, an die Seite zu stellen, da die Frage in der Dissertation des Hrn. Hesse eingehend behandelt ist.

Guye und Amaral[1]) stellten, ausgehend von Amylalkohol vom Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -4.52^\circ$, also mit 76.6 pCt. activem Alkohol, über den Valeraldehyd und dessen Oxim, das Amylamin dar und fanden für dieses $[\alpha]_D = -1.58^\circ$. Ferner erhielten sie, ausgehend von Amylalkohol, der das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -4.4^\circ$ zeigte, demnach 74.6 pCt. activen Alkohol enthielt, durch Ueberführung desselben in das Bromid und Erhitzen des Letzteren mit Ammoniak ein Amylamin, welches $[\alpha]_D = -0.87^\circ$ zeigte. Berechnet man nun aus

[1]) Arch. d. sciences phys. et nat. (Genève) [3] 33, 409 [1895].

diesen beiden Daten nach der Mischungsregel das Drehungsvermögen des reinen *d*-Amylamins, so kommt man auf die beiden, schon unter sich sehr abweichenden Werthe -2.1^{0} und -1.2^{0}, während von uns $[\alpha]_D = -5.86^{0}$ gefunden wurde.

---

160. Arthur Harden und William John Young: Gährversuche mit Presssaft aus obergähriger Hefe.

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Die bisher über die alkoholische Gährung mit dem ausgepressten Saft obergähriger Hefe angestellten Versuche schienen zu zeigen, dass zwischen diesem Material und den aus untergährigen Hefen gewonnenen Presssäften gewisse Unterschiede bestehen, und liessen auch einige interessante Fragen bezüglich des Verlaufs der Gährung noch unbeantwortet. Die wichtigste Untersuchung über den Presssaft aus obergähriger Hefe ist die von Macfadyen, Morris und Rowland[1]); die Hauptpunkte, in welchen ihre Resultate von denen Buchner's[2]) abweichen, der mit dem Presssaft aus untergähriger Hefe arbeitete, lassen sich etwa wie folgt kurz zusammenfassen: 1) Die Selbstgährung des Presssaftes war häufig, aber nicht durchgängig, grösser als die Gährung bei Zusatz von Zucker, während nach Buchner die Selbstgährung nur etwa 10 pCt. der Zuckergährung ausmacht. — 2) Mässige Verdünnung mit Wasser oder physiologischer Kochsalzlösung vernichtete die Gährkraft des Presssaftes nahezu völlig. — 3) Nur bei einer sehr lebhaften Gährung wurden Kohlendioxyd und Alkohol in dem für die gewöhnliche alkoholische Gährung charakteristischem Verhältniss aus dem Zucker erzeugt.

Zu diesen Abweichungen trat noch die später von Buchner bestätigte Eigenthümlichkeit hinzu, dass wenn man den Presssaft auf Zucker einwirken liess, der Verlust an diesem Kohlehydrat grösser war, als dem Betrag an entstehendem Kohlendioxyd und Alkohol entsprochen hätte.

Die vorliegende Arbeit wurde in erster Linie in der Absicht unternommen, unsere Kenntnisse bezüglich des Presssaftes aus der obergährigen Hefe zu erweitern, unter specieller Berücksichtigung der-

---

[1]) Proc. Roy. Soc. 64, 280 [1900]; diese Berichte 33, 2764 [1900].

[2]) Die Zymasegährung. München und Berlin, 1903.

jenigen Punkte, in welchen dieses Material sich von dem Presssaft aus untergähriger Hefe zu unterscheiden schien; ausserdem aber bemühten wir uns, eine bessere Einsicht in jene chemischen Veränderungen zu gewinnen, welche die Zersetzung des Zuckers durch Hefepresssaft begleiten, bezw. durch diese veranlasst werden.

I. Darstellung des Hefepresssaftes.

Die aus der Brauerei kommende Hefe wurde abgesaugt und in einer kleinen Filterpresse gut mit verdünnter Salzlösung ausgewaschen; dann wurde sie in einer hydraulischen Presse trocken gepresst. Nach dem Vermischen mit dem gleichen Gewicht reinen weissen Sandes wurden hierauf die Zellwände durch 2—3-stündiges Zerreiben in dem von Rowland[1]) beschriebenen Desintegrator zerrissen. Schliesslich wurde die zerriebene Masse mit gut ausgeglühter Kieselguhr zu einer dicken Paste angerieben, die in ein Tuch eingehüllt und in einer hydraulischen Presse (Rowland, l. c.) ausgedrückt wurde. Der herausquellende Saft wurde alsdann behufs Entfernung von Zellen, welche beim Pressen durch das Tuch gegangen waren, centrifugirt.

Während des Zerreibens wurde die Masse kühl erhalten durch Umgeben des Gefässes mit einem Schlangenrohr, durch welches flüssiges Kohlendioxyd hindurch verdampfte; in anderen Fällen wurde die Kühlung mittels eines Stromes von kaltem Wasser bewirkt.

II. Inactive Presssäfte.

Im Laufe unserer Versuche wurden gelegentlich — gewöhnlich in den Sommermonaten — auch ganz inactive Presssäfte erhalten, obwohl weder im Material noch in den angewendeten Methoden irgend eine Veränderung vorgenommen wurde. So erwies sich z. B. ein am 25. Juni 1903 dargestellter Presssaft als inactiv, während unter anscheinend völlig identischen Bedingungen am 29. des gleichen Monats ein normal wirksamer Presssaft gewonnen wurde.

III. Versuchsanordnung.

Das sich bei der Selbstgährung des Presssaftes oder bei seiner Einwirkung auf Zucker entwickelnde Kohlendioxyd wurde auf einem der beiden folgenden Wege ermittelt:

1. *Gravimetrische Methode.* Die Gährung vollzog sich in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen; dasselbe trug ein gebogenes Rohr, welches in concentrirte Schwefelsäure eintauchte, die sich

---

[1]) Journ. Physiol. 27, 53 [1901].

in einem zweiten ähnlichen Kölbchen befand. Das Ganze wurde dann gewogen, der Apparat mit einem Chlorcalciumrohr verbunden und die Kölbchen in einem Brutschrank die erforderliche Zeit auf 25° erwärmt. Hierauf wurde ein von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd befreiter Luftstrom 20 Minuten über die Flüssigkeit und durch die Schwefelsäure geleitet und das Ganze wiederum gewogen. Der sich hierbei ergebende Gewichtsverlust entsprach der bei der Gährung in Freiheit gesetzten Menge Kohlendioxyd.

Für diese Versuche diente Thymol als Antisepticum, da sich Toluol in Folge seiner Flüchtigkeit nicht verwenden liess. Hierbei stellte sich jedoch heraus, dass Thymol nicht so gut antiseptisch wirkt wie Toluol, denn in einigen wenigen Fällen zeigte es sich, dass Hefezellen und andere Mikroorganismen in der Flüssigkeit selbst bei Gegenwart von Thymol zur Entwickelung gelangt waren. In Folge dessen wurde der Presssaft nach der Gährung bei jedem Versuch mikroskopisch geprüft und das Resultat verworfen, sobald sich irgend welches Wachsthum von Mikroorganismen erkennen liess.

2. *Volumetrische Methode.* Das in diesem Falle angewendete Verfahren war das von Macfadyen, Morris und Rowland (loc. cit.) beschriebene. Als Antisepticum diente stets Toluol. Das sich entwickelnde Kohlendioxyd strich durch 50 ccm Natronlauge. Nach beendigter Gährung wurde 20 Min. lang kohlensäurefreie Luft über die Flüssigkeit und durch das Alkali geleitet. Das die Natronlauge enthaltende Gefäss wurde dann in ein 100 ccm-Kölbchen entleert und mit kohlensäurefreiem Wasser gut ausgespült; hierauf wurde bis zur Marke aufgefüllt. Schliesslich wurde die alkalische Flüssigkeit zunächst mit Normalsäure bis zur Neutralität gegen Phenolphtaleïn und dann mit $^1/_{10}$-Normalsäure bis zur Neutralität gegen Methylorange titrirt. Aus der Differenz zwischen den Resultaten dieser beiden Titrationen ergab sich der Gehalt an Kohlendioxyd.

Es liess sich feststellen, dass praktisch die Gesammtmenge des Kohlendioxydes durch 20 Min. langes Ueberleiten von Luft über die Oberfläche der kalten Flüssigkeit in das Alkali übergeführt wurde. Bei einem Versuch ergaben sich auf diesem Wege 0.229 g Kohlendioxyd, während 0.235 g erhalten wurden, als man die Luft über die Oberfläche der auf 100° erwärmten Flüssigkeit leitete.

IV. Zusatz von verschiedenen Zuckerarten.

Bei allen Versuchen wurde Glucose als zu vergährender Zucker gewählt. Auf Grund einer gewissen Zahl von Experimenten (Tabelle I) liess sich feststellen, dass Glucose und die äquivalente Menge Rohrzucker praktisch die gleichen Resultate ergaben.

Tabelle I.

Vergleich der Rohrzucker- und Glucose-Vergährung.

(25 ccm Presssaft, 25°.)

(No. 1—6 wurden mit Toluol, No. 7—10 mit Thymol ausgeführt.)

No.	Datum	Hinzugefügter Zucker	Kohlendioxyd in g	
			24 Stdn.	48 Stdn.
1	17. IV. 03	2.5 g Glucose	—	0.31
2	do.	2.3 g Rohrzucker	—	0.31
3	16. V. 03	2.5 g Glucose	—	0.30
4	do.	2.3 g Rohrzucker	—	0.29
5	17. V. 03	2.5 g Glucose	—	0.44
6	do.	2.3 g Rohrzucker	—	0.45
7	25. XI. 02	10 g Glucose	0.16	0.20
8	do.	9.3 g Rohrzucker	0.14	0.19
9	25. II. 03	10 g Glucose	0.47	0.49
10	do.	9.3 g Rohrzucker	0.49	0.51

V. Selbstgährung und Glucose-Vergährung.

Behufs Feststellung des allgemeinen Charakters der Selbstgährung und der Glucose-Vergährung wurde eine Reihe von Versuchen mit wechselnden Mengen Glucose durchgeführt, deren Resultate in den Tabellen II—IV niedergelegt sind.

Tabelle II.

Vergleich der Selbstgährung mit der Glucose-Vergährung.

(25 ccm Presssaft, Thymol, 25°.)

No.	Datum	Aus 25 ccm Presssaft entwickeltes Kohlendioxyd in g							
		Selbtgährung nach Stdn.				+ 2.2 g Glucose nach Stdn.			
		24	48	72	96	24	48	72	96
11	30. IV. 01	0.17	0.21	0.21	—	0.25	0.30	0.32	—
12	8. V. 01	0.06	0.09	0.13	—	0.08	0.10	0.19	—
13	6. XI. 02	—	0.14	—	0.16	—	0.61	—	0.66
14	13. XI. 02	—	0.04	—	0.06	—	0.42	—	0.46
15 {	25. XI. 02	—	—	0.10	—	—	—	0.48	—
	do.	—	—	0.11	—	—	—	0.49	—
16	13. I. 03	—	—	0.09	—	—	—	0.25	—
17	21. I. 03	—	—	0.10	—	—	—	0.29	—

Tabelle III.

Vergleich der Selbstgährung mit der Glucose-Vergährung.

(25 ccm Presssaft, Toluol, 25°.)

No.	Datum	Kohlendioxyd in g			
		Selbstgährung nach Stdn.		+ 2.5 g Glucose nach Stdn.	
		48	72	48	72
18	7. V. 03	0.04	—	0.31	—
19	11. V. 03	0.18	—	0.30	—
20	13. V. 03	0.25	—	0.44	—
21	15. V. 03	—	0.32	—	0.49
22	18. V. 03	0.19	—	0.37	—
23	19. V. 03	0.23	—	0.75	—
24	20. V. 03	0.29	—	0.50	—
25	25. V. 03	0.11	—	0.48	—
26	27. V. 03	0.09	—	0.50	—
27	3. VI. 03	0.06	—	0.20	—
28	5. VI. 03	—	0.29	—	0.60
29	9. VI. 03	0.04	—	0.35	—
30	29. VI. 03	0.04	—	0.31	—
31	6. VII. 03	0.31	—	0.26	—

Tabelle IV.

Vergleich der Selbstgährung mit der Glucose-Vergährung.

(25 ccm Presssaft, Thymol, 25°.)

No.	Datum	Kohlendioxyd in g							
		Selbstgährung nach Stdn.				+ 10 g Glucose nach Stdn.			
		24	48	72	96	24	48	72	96
32	20. VI. 01	—	0.13	—	—	—	0.33	—	—
	do.	—	0.15	—	—	—	0.37	—	—
33	24. VI. 01	0.08	0.09	0.09	—	0.15	0.19	0.20	—
34	10. VII. 01	0.09	0.13	—	—	0.12	0.15	—	—
35	7. X. 01	0.08	0.11	—	—	0.22	0.26	—	—
36	15. X. 01	0.03	0.04	—	—	0.14	0.16	—	—
37	17. X. 01	0.16	0.20	—	0.21	0.16	0.22	—	0.24
38	22. X. 01	0.07	0.08	0.09	—	0.26	0.30	0.31	—
39	14. XI. 01	0.07	—	—	0.11	0.05	—	—	0.09
40	18. XI. 01	0.07	—	—	0.09	0.08	—	—	0.11
41	25. XI. 01	—	0.08	—	—	—	0.10	—	—
42	5. XII. 01	0.13	—	—	—	0.10	—	—	—
43	8. I. 02	0.10	0.13	0.15	—	0.18	0.21	0.23	—
44	27. III. 03	0.29	—	0.37	—	0.55	—	0.72	—

Auf Grund der voranstehend mitgetheilten Ziffern lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Der durchschnittliche Betrag der Zuckervergährung ist unverkennbar geringer als der von Buchner bei den Presssäften aus untergähriger Hefe beobachtete, er entspricht aber den Angaben von Macfadyen, Morris und Rowland über den Presssaft aus obergähriger Hefe.

2. Der Betrag der Selbstgährung ist sehr veränderlich: er schwankt zwischen 0.02—0.32 g Kohlendioxyd aus 25 ccm Presssaft. Dem absoluten Werthe nach entspricht er den von Buchner (0.10—0.45 g), wie auch den von Macfadyen, Morris und Rowland (0.06—0.495 g) gegebenen Zahlen. Da der Umfang der durch unseren Presssaft hervorgerufenen Zuckervergährung im Vergleich zu der von Buchner beobachteten nur gering ist, macht die Selbstgährung einen erheblichen Bruchtheil der Gesammtgährung bei Gegenwart von Zucker aus. In zwei Fällen (vergl. Versuch Nr. 31 der Tabelle III und Versuch Nr. 39 der Tabelle IV) war die Selbstgährung etwas grösser als die Gesammtgährung; in mehreren anderen Fällen kam sie derselben fast gleich. Kein einziger der von uns untersuchten Presssäfte wies jedoch in dieser Richtung so grosse Differenzen auf, wie sie in einigen Fällen bei Macfadyen, Morris und Rowland zu Tage getreten sind.

Bei dem Vergleich der im Voranstehenden gegebenen Zahlen mit denen von Buchner fällt es sofort auf, dass bei dem von uns erhaltenen Presssaft der Betrag der in den ersten 24 Stunden eintretenden Gesammtgährung erheblich grösser ist, als bei den Presssäften aus untergähriger Hefe, mit welchen Buchner arbeitete. Letzterer hat gewöhnlich gefunden, dass die Gesammtgährung in 72—96 Stunden 1.5—3 Mal grösser war, als die in den ersten 24 Stunden eintretende; doch ergaben sich hierbei gelegentlich auch Ausnahmen (vergl. Zymasegährung, S. 83, 94, 95). Bei den von uns benutzten Presssäften war andererseits die mit der gleichen Zuckerconcentration erhältliche Gesammtgährung selten grösser als der $1^1/_2$-fache Betrag der in den ersten 24 Stunden zu beobachtenden; gewöhnlich war er sogar erheblich kleiner. Dies ist, wie auch schon Buchner vermuthete, vielleicht dem Umstande zuzuschreiben, dass obergährige Hefen weniger Zymase enthalten als untergährige, oder aber auf gewisse Unterschiede zurückzuführen, welche die beiden Hefearten in ihrem Gehalt an proteolytischen Enzymen aufweisen.

VI. Ohne Verwendung von Kieselguhr dargestellte Presssäfte.

In der Absicht, festzustellen, ob die beim Auspressen des Hefepresssaftes bisher benutzte Kieselguhr vielleicht mit Vortheil durch

ein anderes Material ersetzt werden könnte, wurden einige wenige Versuche angestellt, bei welchen die zerriebene, aus Hefe und Sand bestehende Masse mit ausgepresster Hefe vermischt und dann nochmals gepresst wurde. Der so gewonnene und centrifugirte Presssaft besass ganz die gleichen Eigenschaften wie der mit Kieselguhr dargestellte, wie die in der Tabelle V zusammengestellten Resultate zeigen.

Tabelle V.

Ohne Verwendung von Kieselguhr dargestellter Presssaft.

(25 ccm Presssaft, Thymol. 25°.)

No.	Datum	Zugesetze Glucose in g	Kohlendioxyd in g		
			24 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.
45	13. VI. 02	—	—	—	0.11
46	do.	2.2	—	—	0.20
47	20. VI. 02	—	0.03	—	0.04
48	do.	10	0.10	—	0.14
49	24. VI. 02	—	0.02	—	—
50	do.	2.5	0.10	—	—
51	27. VI. 02	—	—	—	0.11
52	do.	1	—	—	0.16
53	15. VII. 02	—	—	0.02	0.04
54	do.	1.1	—	0 09	0.10
55	30. V. 02	—	0.14	—	—
56	do.	10	0.23	—	—

VII. Glykogen-Vergährung.

Die Frage, ob das Glykogen der Hefezelle von dem Presssaft schneller vergohren wird als die Glucose, wurde durch eine Reihe von Versuchen zu lösen versucht, bei welchen unter Berücksichtigung der Selbstgährung, diejenigen Mengen von Kohlendioxyd ermittelt wurden, die sich bei der Vergährung von Glucose und der äquivalenten Menge reinen Hefe-Glykogens[1]) ergaben.

Aus diesen Zahlen lässt sich ersehen, dass die Glykogenvergährung sich unverkennbar weniger vollständig vollzieht als die Zuckervergährung, wenn sie Letztere auch in einem Falle (Versuch No. 77) überflügelte. Aehnliche Resultate hat übrigens auch Buchner (Zymasegährung, S. 102) mit einem von Merck bezogenen Glykogen erhalten. In allen Fällen war jedoch die Glykogenvergährung stärker als die Selbstgährung.

[1]) Harden und Young, Transact. chem. Soc. 81, 1224 [1902].

Tabelle VI.
Vergährung von Glykogen.
(25 ccm Presssaft, 25°; bei den Versuchen No. 72—74 diente Toluol, bei den übrigen Thymol als Antisepticum.)

No.	Datum		Kohlendioxyd in g			
			24 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.	96 Stdn.
57	13. VI. 02	Selbstgährung	—	—	0.11	—
58	do.	+ 2.2 g Glucose	—	—	0.20	—
59	do.	+ 2 g Glykogen	—	—	0.16	—
60	6. XI. 02	Selbstgährung	—	0.14	—	0.16
61	do.	+ 2.2 g Glucose	—	0.61	—	0.66
62	do.	+ 2 g Glykogen	—	0.29	—	0.33
63	13. XI. 02	Selbstgährung	—	0.04	—	0.06
64	do.	+ 2.2 g Glucose	—	0.42	—	0.46
65	do.	+ 2 g Glykogen	—	0.15	—	0.18
66	13. I. 03	Selbstgährung	—	—	0.09	—
67	do.	+ 2.2 g Glucose	—	—	0.25	—
68	do.	+ 2 g Glykogen	—	—	0.12	—
69	24. VI. 02	Selbstgährung	0.02	—	—	—
70	do.	+ 2.5 g Glucose	0.10	—	—	—
71	do.	+ 2.25 g Glykogen	0.08	—	—	—
72	6. VII. 02	Selbstgährung	—	0.03	—	—
73	do.	+ 2.5 g Glucose	—	0.26	—	—
74	do	+ 2.25 g Glykogen	—	0.16	—	—
75	27. VI. 02	Selbstgährung	—	—	0.11	—
76	do.	+ 1 g Glucose	—	—	0.16	—
77	do.	+ 0.9 g Glykogen	—	—	0.18	—

VIII. Verhältniss des sich bei der Zuckervergährung mittels Hefepresssaft bildenden Alkohols zum Kohlendioxyd.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds ist schon weiter oben beschrieben worden. Der Alkoholgehalt wurde sowohl in dem ursprünglichen Presssaft, als auch in der nach der Gährung resultirenden Flüssigkeit ermittelt. Die Differenz entsprach dann der während der Gährung entstehenden Menge Alkohol.

Der Versuch wurde so ausgeführt, dass 25 ccm Presssaft mit einer gewogenen Menge Glucose und etwas Thymol angesetzt wurden, und zwar in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben, der mit Hülfe eines gebogenen Rohrs mit einem zweiten Kölbchen in Verbindung stand. Letzteres enthielt etwas Wasser, durch welches der von den entweichenden Gasen mitgeführte Alkohol zurückgehalten wurde. Nach beendigter Gährung wurde der Apparat gut ausgewaschen und die Flüssigkeit auf 150 ccm aufgefüllt. Dann wurden 100 ccm abdestillirt;

nach Zusatz von etwas Pottasche, welche das Thymol und flüchtige Säuren zurückhalten sollte, wurden von diesem Destillat 50 ccm übergesiedet und aus dem specifischen Gewicht des so gewonnenen Condensats der Alkoholgehalt berechnet. Der ursprünglich im Presssaft vorhandene Alkohol wurde in 25 ccm Saft in genau derselben Weise ermittelt.

Die Einzelheiten eines solchen Versuchs ergaben sich beispielsweise aus Folgendem:

Versuch No. 81. 25 ccm Presssaft + 2 g Glucose (+ Thymol).

In 25 ccm Presssaft ursprünglich vorhandener Alkohol . .	0.76 g
» » nach der Gährung » » . . .	1.18 »
Zunahme	0.42 g
Kohlendioxyd aus 25 ccm Presssaft + 2 g Glucose	0.46 g.

Tabelle VII.

Verhältniss des entstehenden Alkohols zum Kohlendioxyd.
(25 ccm Presssaft, Thymol, 25°.)

No.	Datum	Zugesetzte Glucose g	Zeit Stdn.	CO_2 g	Zunahme an Alkohol g	Alkohol : Kohlendioxyd, ber. = 1.04 g
78	30. IV. 01	0	48	0.21	0.19	0.90
79	»	2.5	48	0.32	0.36	1.12
80	8. V. 01	2.5	72	0.19	0.18	0.95
81	2. III. 03	2	60	0.46	0.42	0.91
82	24. III. 03	2	60	0.60	0.56	0.92

Die Ziffern der Tabelle VII lassen erkennen, dass die von uns dargestellten Presssäfte sowohl bei der Selbstgährung als auch bei der Zuckervergährung stets annähernd gleiche Mengen von Kohlendioxyd und Alkohol liefern, und zwar scheint dieses Verhältniss davon unabhängig zu sein, ob die Gährung mehr oder weniger lebhaft verläuft, da es auch bei zwei Presssäften zu Tage trat, von welchen der eine nur 0.19 g Kohlendioxyd, der andere dagegen 0.6 g Kohlendioxyd (aus 25 ccm) erzeugte. Auch bei der Selbstgährung findet sich (vergl. Versuch No. 78) das gleiche Verhältniss wieder.

Buchner (Zymasegährung, S. 210) hat beim Rohrzucker ebenfalls annähernde Gleichheit in den Mengenverhältnissen zwischen Alkohol und Kohlendioxyd festgestellt; Macfadyen, Morris und Rowland erhielten ein ähnliches Resultat dagegen nur dann, wenn die Gährung eine sehr energische gewesen war.

IX. Einfluss der Verdünnung.

Die Wirkung des Verdünnens wurde in einer grossen Zahl von Fällen verfolgt, da Macfadyen, Morris und Rowland auf Grund eines kleineren Versuchsmaterials zu der Ansicht gelangt sind, dass

sowohl die Selbstgährung wie auch die Zuckervergährung fast vollständig durch den Zusatz von 1—2 Vol. Wasser zum Stillstand kommt. Andererseits hat Buchner nur eine geringfügige Verminderung der Zuckervergährung feststellen können, als er seinen Presssaft mit Wasser oder Zuckerlösung verdünnte. Den Einfluss der Verdünnung auf die Selbstgährung hat er nicht studirt.

Tabelle VIII.

Einfluss der Verdünnung mit Wasser auf die Selbstgährung.

(25 ccm Hefepresssaft + n Vol. Wasser + Toluol; 25°).

No.	Datum	Kohlendioxyd nach 48 Stdn.			
		n = 0	n = 2	n = 3	n = 6
83	7. V. 03	0.04	0.05	0.05	—
84	11. V. 03	0.18	0.16	0.16	—
85	13. V. 03	0.25	0.21	0.19	—
86	15. V. 03	0.32	0.30	0.31	—
87	18. V. 03	0.19	0.18	—	0.15
88	19. V. 03	0.23	—	0.22	—
89	20. V. 03	0.29	0.29	0.28	—
90	25. V. 03	0.11	0.11	0.11	—
91	27. V. 03	0.09	0.09	0.09	—
92	3. VI. 03	0.06	—	0.06	—
93	5. VI. 03	0.29	—	0.29	—
94	9. VI. 03	0.04	—	0.04	—

Tabelle IX.

Einfluss der Verdünnung mit Wasser auf die Zuckervergährung.

(25 ccm Hefepresssaft + n Vol. Wasser + Toluol; 25°.)

No.	Datum	Vol. Wasser n	Glucose g	Kohlendioxyd nach 72 Stdn.
95	18. II. 03	0	2	0.55
96	do.	1	2	0.23
97	do.	2	2	0.33
98	do.	3	2	0.25
99	19. III. 03	0	2	0.44
100	do.	1	2	0.35
101	do.	2	2	0.30
102	do.	3	2	0.28
103	24. III. 03	0	2	0.60
104	do.	1	2	0.43
105	do.	3	2	0.44
106	27. IV. 03	1	2.5	0.51
107	do.	3	2.5	0.38
108	31. III. 03	0	10	0.49
109	do.	1	10	0.45
110	do.	3	10	0.36

Tabelle X.

Einfluss der Verdünnung mit Zuckerlösung auf die Zuckervergährung.

(25 ccm Hefepresssaft + n Vol. Wasser + 2.2 g Glucose auf je 25 ccm Flüssigkeit; bei den Versuchen No. 111—121, 124—125 diente Thymol, bei No. 122—123 und 126—129 Toluol als Antisepticum; 25°.)

No.	Datum	Vol. Wasser n	Kohlendioxyd nach			
			48 Stdn.	72 Stdn.	96 Stdn.	108 Stdn.
111	13. XI. 02	0	0.42	—	0.46	—
112	do.	1	0.36	—	0.41	—
113	do.	2	0.26	—	0.37	—
114	6. XI. 02	0	0.61	—	0.66	—
115	do.	1	0.44	—	0.54	—
116	25. XI. 02	0	—	0.49	—	—
117	do.	1	—	0.50	—	—
118	13. I. 03	0	—	0.25	—	—
119	do.	1	—	0.25	—	—
120	21. I. 03	0	—	0.29	—	—
121	do.	1	—	0.26	—	—
122	4. II. 03	0	—	0.34	—	—
123	do.	1	—	0.35	—	—
124	do.	0	—	0.35	—	—
125	do.	1	—	0.31	—	—
126	11. II. 03	0	—	—	—	0.56
127	do.	1	—	—	—	0.45
128	do.	2	—	—	—	0.42
129	do.	3	—	—	—	0.60

Die Tabellen 8—11 (vergl. S. 1063) zeigen den Einfluss, welchen die Verdünnung mit Wasser auf die Selbstgährung und die Verdünnung mit Zuckerlösung oder reinem Wasser auf die Zuckervergährung ausüben. Die Wirkung des Verdünnens auf die Selbstgährung erwies sich bei allen diesen Versuchen als sehr unbedeutend: der Zusatz von 3 und selbst 6 Vol. Wasser übte nur einen sehr geringen Einfluss auf die Menge des entwickelten Kohlendioxyds aus (Tabelle VIII). Beträchtlicher ist dagegen die Wirkung des Verdünnens mit Wasser auf glucosehaltige Presssäfte; hier verringerte ein Zusatz von 3 Vol. Wasser die Gährung auf ungefähr 0.5—0.7 ihres ursprünglichen Betrages (Tabelle IX). Schliesslich sei noch darauf aufmerksam gemacht, dass Verdünnen mit Zuckerlösung, gleichgültig, ob dieselbe 2.2 g oder 10 g Glucose in 25 ccm Wasser enthält (Tabelle X und XI), regelmässig nur eine sehr geringe Verminderung, in einigen Fällen sogar eine mässige Steigerung der Gährung veranlasst.

In keinem Falle brachte das Verdünnen die Gährung zum Stillstand.

Tabelle XI:
Einfluss der Verdünnung mit Zuckerlösung auf die Zuckervergährung.

(25 ccm Hefepresssaft + n Vol. Wasser + 10 g Glucose auf je 25 ccm Flüssigkeit + Thymol; 25°.)

No.	Datum	Vol. Wasser n	Kohlendioxyd nach 24 Stdn.	48 Stdn.	72 Stdn.	96 Stdn.
130	7. X. 01	0	0.22	0.26	—	—
131	do.	1	0.26	0.27	—	—
132	15. X. 01	0	0.14	0.16	0.16	—
133	do.	1	0.13	0.16	0.17	—
134	do.	2	0.09	0.13	0.14	—
135	17. X. 01	0	0.16	0.22	—	0.24
136	do.	1	0.21	0.29	—	0.34
137	do.	2	0.17	0.26	—	0.32
138	do.	4	0.10	0.21	—	0.30
139	do.	6	0.07	0.17	—	—
140	22. X. 01	0	0.26	0.30	0.31	—
141	do.	1	0.29	0.32	0.34	—
142	do.	2	0.22	0.29	0.31	—
143	do.	4	0.25	0.32	0.35	—
144	do.	6	0.18	0.25	0.28	—
145	18. XI. 01	0	0.08	—	0.11	—
146	do.	2	0.07	—	0.10	—
147	do.	3	0.07	—	0.11	—
148	25. XI. 01	0	—	0.10	—	—
149	do.	1	—	0.12	—	—
150	do.	2	—	0.09	—	—
151	do.	5	—	0.11	—	—
152	8. I. 02	0	0.18	0.21	0.23	—
153	do.	1	0.15	0.15	0.19	—
154	do.	2	0.11	0.15	0.19	—
155	do.	5	0.12	0.15	0.21	—

X. Verhältniss des verbrauchten Zuckers zum entstehenden Alkohol und Kohlendioxyd.

Von **Macfadyen, Morris** und **Rowland** ist beobachtet worden, dass diejenige Menge von Zucker, die im Verlauf der Gährung vom Hefepresssaft aufgebraucht wird, grösser ist als der Betrag an entstehendem Alkohol und Kohlendioxyd. Später hat dann auch **Buchner** gefunden, dass, wenn eine Rohrzuckerlösung so vollständig wie möglich mit »Aceton-Dauerhefe« vergohren wird, die Summe an Alkohol und Kohlendioxyd um rund 15 pCt. kleiner ist als die aus der Gesammtmenge des Zuckers sich berechnende Quantität.

Die Schwierigkeiten, denen **Buchner** bei der Bestimmung des Zuckers in Gegenwart von Presssaft begegnete, lassen sich durch Anwendung der **Pavy**'schen Methode (Titration mit ammoniakalischer

Kupferlösung) vermeiden, die zur Anwendung auf derartige Flüssigkeiten ganz besonders gut geeignet ist.

Unsere ersten Versuche dienten dazu, den Betrag der Differenz zwischen dem verbrauchten Zucker und der Summe der gefundenen Producte aufzuklären. Zu diesem Zwecke wurde folgende Versuchsanordnung inne gehalten: 25 ccm des frischen Presssaftes wurden auf 100 ccm verdünnt und das Reductionsvermögen nach der Pavy'schen Methode festgestellt. Hierbei sei bemerkt, dass der Presssaft stets reducirenden Zucker enthielt, dessen durchschnittliche Menge ungefähr 0.8 g Glucose in 100 ccm entsprach. Zu weiteren 25 ccm des ursprünglichen Presssaftes wurde dann eine gewogene Menge Glucose hinzugegeben, die Vergährung wie gewöhnlich ausgeführt und das entstehende Kohlendioxyd ermittelt. Hiernach wurde der Betrag an thatsächlich vergohrenem Zucker umgerechnet in äquimolekulare Mengen Kohlendioxyd und Alkohol. Dies ist zulässig, nachdem Buchner gezeigt hat, dass die übrigen, von lebender Hefe bei der Gährung noch erzeugten Producte hier in nennenswerthem Betrage nicht auftreten.

Der gleiche Presssaft wurde dann auf 100 ccm verdünnt und sein Reductionsvermögen wie weiter oben beschrieben bestimmt. Die Differenz zwischen dem so gewonnenen Resultat und der vor Beginn der Gährung ermittelten Zahl + dem Betrage an zugesetzter Glucose ergiebt die Menge der thatsächlich vorhandenen Glucose; des weiteren entspricht die Differenz zwischen dem sich so ergebenden Werth und dem aus dem Gewicht des sich bildenden Kohlendioxyds berechneten dem Betrage an nicht in Rechnung gesetztem bezw. bei dem Versuch verlorengegangenem Zucker.

Tabelle XII (S. 1065) bringt die in einer Reihe von Fällen, und zwar sowohl bei unverdünnten wie auch bei mit Zuckerlösung verdünnten Presssäften erhaltenen Resultate. Die Fehler der einzelnen Bestimmungen waren hierbei niemals grösser als 2 pCt. der Gesammtmenge des vorhandenen Zuckers, blieben aber meistens unter 1 pCt. Der Verlust an Zucker schwankte bei den einzelnen Versuchen beträchtlich und war gewöhnlich, aber nicht durchgängig, ein grösserer, wenn der Presssaft mit Zuckerlösung verdünnt wurde. Zwischen dem Gesammtbetrage an vorhandenem und an zu Kohlendioxyd und Alkohol vergohrenem Zucker liess sich keine bestimmte Beziehung feststellen. Die Versuche No. 177 und 179 wurden doppelt ausgeführt und zwar unter Verwendung von Toluol wie auch von Thymol als Antisepticum; die Resultate stimmen befriedigend überein. Bei einer kleinen Zahl von Versuchen (Tabelle XIII) wurde sowohl das Kohlendioxyd als auch der entstehende Alkohol bestimmt und die Summe dieser beiden als Gewicht des thatsächlich vergohrenen Zuckers aufgefasst. Auch hier

macht der Verlust an Zucker einen beträchtlichen Bruchtheil (14—36 pCt.) des gesammten, zur Vergährung gelangten Zuckers aus.

Tabelle XII.
Beziehung zwischen verbrauchtem Zucker und den entstehenden Producten.

(25 ccm Presssaft; bei den Versuchen No. 172—177 und 179 diente To uol bei den übrigen Thymol als Antisepticum).

No.	Datum	Zeit	Vol. des zugefügten Wassers	Zusatz von Glucose in g	aus dem Kohlendioxyd berechneter Zucker	verbrauchter Zucker	Verlust an Zucker
156	13. XI. 02	88 Stdn.	0	2.2	0.92	1.13	0.21
157	do.	do.	1	4.4	0.82	1.57	0.75
158	do.	do.	2	6.6	0.74	1.30	0.56
159	9. II. 03	108 Stdn.	0	2.2	1.12	1.24	0.12
160	do.	do.	1	4.4	0.90	1.08	0.18
161	do.	do.	2	6.6	0.84	1.05	0.21
162	do.	do.	3	8.8	1.20	2.06	0.86
163	18. II. 03	60 Stdn.	0	2	1.08	1.39	0.31
164	do.	do.	1	4	1.06	1.30	0.24
165	do.	do.	2	6	0.66	0.99	0.33
166	19. III. 03	80 Stdn.	0	2	0.88	0.97	0.09
167	do.	do.	1	4	0.70	0.88	0.18
168	do.	do.	3	8	0.56	0.82	0.26
169	24. III. 03	60 Stdn.	0	2	1.20	1.36	0.16
170	do.	do.	1	4	0.86	1.19	0.33
171	do.	do.	3	8	0.88	1.26	0.38
172	31. III. 03	60 Stdn.	0	10	0.98	2.23	1.25
173	do.	do.	1	20	0.90	3.08	2.18
174	do.	do.	3	40	0.70	3.31	2.61
175	27. IV. 03	64 Stdn.	1	5	1.02	1.37	0.35
176	do.	do.	3	10	0.76	1.31	0.55
177	4. II. 03	64 Stdn.	0	2	0.68	0.92	0.24
178	do.	do.	0	2	0.70	0.95	0.25
179	do.	do.	1	4	0.70	1.22	0.52
180	do.	do.	1	4	0.60	1.05	0.45

Tabelle XIII.
Beziehung zwischen dem verbrauchten Zucker und den entstehenden Producten.

(25 ccm Presssaft, Thymol, 25°).

No.	Datum	Zugesetzte Glucose in g	Kohlendioxyd + Alkohol	Verbrauchter Zucker	Verlust an Zucker
181	30. IV. 01	2.2	0.68	0.93	0.25
182	8. V. 01	2.5	0.37	0.49	0.12
183	2. III. 03	2	0.88	1.02	0.14
	do.	2	0.88	1.04	0.16
184	24. III. 03	2	1.16	1.36	0.20

Da eine gewisse Menge von Zucker bei jeder Gährung verloren ging, wurden zunächst Versuche unternommen behufs Feststellung, ob dieser Zucker etwa in irgend eine Substanz umgewandelt würde, welche durch Hydrolyse mittels Säuren wieder in Zucker zurückverwandelt werden könnte.

Zu diesem Zwecke war es nothwendig, den Presssaft vor und nach der Vergährung zu hydrolysiren und das Reductionsvermögen der hydrolysirten Producte zu ermitteln. Ferner musste das Reductionsvermögen des nicht hydrolysirten Presssaftes, wie schon beschrieben, bestimmt werden. Dies gelang mit Hülfe des folgenden Verfahrens: Bei jedem Versuche wurden 25 ccm Presssaft in Arbeit genommen und auf 100 ccm verdünnt. In 20 ccm dieser Flüssigkeit wurde zunächst das Reductionsvermögen nach Pavy festgestellt; weitere 20 ccm wurden dann mit 20 ccm Normalsalzsäure vermischt, sodass die gesammte Lösung nunmehr $^1/_2$-*n*. Säure enthielt. Hierauf wurde das Kölbchen mit einem Rückflusskühler versehen und 7 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt, nachdem frühere Versuche gezeigt hatten, dass Glykogen behufs vollständiger Hydrolyse dieser Reactionsbedingungen bedarf.

Zu einem dritten Quantum von wiederum 20 ccm wurde soviel concentrirte Salzsäure hinzugegeben, dass die Concentration der Säure dreifachnormal wurde, und das Ganze dann in derselben Weise 3 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in jedem Fall mit Ammoniak neutralisirt, in geeigneter Weise verdünnt und nunmehr das Reductionsvermögen ermittelt. Da Glucose beim Erhitzen mit Salzsäure in gewissem Grade zersetzt wird, wurden Controllversuche mit dem reinen Zucker ausgeführt behufs Ermittelung der Höhe des Verlustes, den man bei einer derartigen Behandlung verschiedener Zuckermengen erleidet. Gewogene, zwischen 0.1 und 1.2 g schwankende Quantitäten Glucose wurden in je 20 ccm Wasser aufgenommen, diese Lösungen genau wie oben beschrieben mit Salzsäure behandelt und auf ihr Reductionsvermögen geprüft.

Die so erhaltenen Zahlen wurden nebst den ursprünglich verwendeten Zuckermengen in ein Coordinatensystem eingetragen. Hierbei zeigte es sich, dass sowohl die mit $^1/_2$-normaler als auch die mit 3-fach normaler Säure gewonnenen Resultate eine gerade Linie bildeten. Mit anderen Worten: Der Umfang der Zersetzung ist direct proportional der verwendeten Menge Glucose. Es war deshalb möglich, aus den gezeichneten Curven diejenige Quantität Glucose zu entnehmen, welche dem Reductionsvermögen entsprach, das nach der Hydrolyse durch Titration gefunden wurde.

Die Curven wurden auf ihre Richtigkeit geprüft durch Verwendung bekannter Mengen Glucose, Erhitzen mit Salzsäure, wie oben beschrieben, Bestimmen der Reductionswirkung und Berechnen des wirklich vorhandenen Zuckerquantums, dem das gefundene Reductionsvermögen entsprach, mit Hülfe der Curve. Hierbei wurden, wie Tabelle XIV zeigt, sowohl mit reiner Glucose als auch mit Glucose bei Gegenwart von Presssaft zufriedenstellende Resultate erhalten.

Tabelle XIV. Reine Glucose.

Angewandte Glucose:	Gefunden:	Correctur aus der Curve:
	$^1/_2$-normale Säure.	
0.15	0.146	0.15
0.35	0.340	0.348
0.65	0.643	0.655
0.9	0.85	0.87
	$^3/_1$-normale Säure.	
0.15	0.142	0.16
0.3	0.261	0.295
0.7	0.61	0.71

Bei Gegenwart von Presssaft.

		Gefunden nach Correctur:	
		$^1/_2$-normale Säure:	$^3/_1$-normale Säure:
Glucose	2.2	2.19	2.15
	4.4	4.31	4.43
Glykogen	2.0	1.93	1.85

Die in Tabelle XV (S. 1068) zusammengestellten Ergebnisse lassen erkennen, dass der scheinbar verloren gehende Zucker in Wirklichkeit in der Lösung in einer Form vorhanden ist, welche durch Hydrolyse mit Salzsäure wieder in Zucker zurückverwandelt werden kann. Diese Umwandelung scheint eine vollständige zu sein, wenn der Presssaft mit $^3/_1$-normaler Säure 3 Stunden erwärmt wird; andererseits erwies sich 7-stündiges Erhitzen mit $^1/_2$-normaler Säure in gewissen Fällen (vergl. z. B. die Versuche No. 192, 193, 196, 197 und 198) als nicht ausreichend zu vollständiger Zurückverwandelung der veränderten Substanz in Zucker.

Es scheint demnach, als ob die Differenz zwischen dem verbrauchten Zucker und der Summe von entstehendem Kohlendioxyd + Alkohol auf die Umwandelung eines Theiles des Zuckers in eine nicht reducirende, aber durch Hydrolyse mit Säuren wieder in reducirenden Zucker überführbare Substanz bedingt ist. Ob diese Substanz kohlehydratartiger Natur ist, konnte noch nicht ermittelt werden, da alle Versuche, sie zu isoliren, scheiterten. Ihre Bildung ist wahr-

scheinlich der Wirkung eines specifischen, von der Zymase verschiedenen Enzyms zurückzuführen, da das Phänomen sowohl in Presssäften von hoher fermentativer Kraft, wie auch in solchen (vergl. die Versuche No. 186—188 in Tabelle XV) von nur geringer Gährwirkung eintritt.

Tabelle XV.

Beziehungen zwischen dem verbrauchten Zucker und den entstehenden Producten.

(Diese Versuche No. 186, 199 und 200 wurden mit Toluol, die übrigen mit Thymol angesetzt; 25°.)

No.	Datum	Zeit in Stunden	Vol. des zugesetzten Wassers	Zugesetzte Glucose in g	Aus dem Kohlendioxyd berechneter Zucker in g	Bestimmung des Zuckers: direct: Zucker verbraucht	direct: Verlust an Zucker	nach der Hydrolyse mit $^1/_2$-n. Säure: Zucker verbraucht	mit $^1/_2$-n. Säure: Verlust an Zucker	mit $^3/_1$-n. Säure: Zucker verbraucht	mit $^3/_1$-n. Säure: Verlust an Zucker
185	6. XI. 02	84	0	2.2	1.31	1.42	0.11	1.40	0.09	—	—
186	18. IV. 02	72	0	2	0.07	0.43	0.36	0.03	-0.04	—	—
187	3. IV. 02	72	0	2.2	0.07	0.26	0.19	0.10	0.03	—	—
188	20. VI. 01	72	0	10	0.09	1.46	1.37	0.12	0.03	—	—
189	24. VI. 01	72	0	10	0.40	0.86	0.46	0.40	0	—	—
190	10. VII. 01	72	0	10	0.33	1.40	1.07	0.60	0.27	—	—
191	13. VI. 02	72	0	2.2	0.40	1.59	0.19	0.41	0.01	—	—
192	25. XI. 02	60	0	2	0.96	1.17	0.21	1.22	0.26	1.08	0.12
192	»	60	0	2	0.98	1.19	0.21	1.28	0.30	1.11	0.13
193	»	60	1	4	1.00	1.41	0.41	1.53	0.53	0.94	-0.06
194	16. XII. 02	60	0	2	0.52	1.07	0.55	0.53	0.01	0.60	0.08
195	13. I. 03	64	0	2.2	0.50	0.88	0.38	0.54	0.04	0.45	-0.05
196	»	64	1	4.4	0.50	0.82	0.32	0.73	0.23	0.56	0.06
197	21. I. 03	64	0	2.2	0.59	0.77	0.18	0.72	0.13	0.60	0.01
198	»	64	1	4.4	0.53	0.81	0.28	0.63	0.10	0.48	-0.05
199	4. II. 03	64	0	2.2	0.69	0.92	0.23	—	—	0.71	0.02
200	»	64	0	2.2	0.70	0.95	0.25	—	—	0.70	0.00

Wird der Presssaft in der weiter oben beschriebenen Weise nach der Vergährung des Glykogens untersucht, so findet sich stets eine beträchtliche Zunahme der Reductionskraft des nicht hydrolysirten Presssaftes; diese ist wahrscheinlich auf die Wirkung des diastatischen Enzyms im Presssaft zurückzuführen. Die Menge des verbrauchten Zuckers stimmt, wie mit Hülfe der hydrolysirten Producte festgestellt werden konnte, genau so wie bei der Glucose, mit demjenigen Quantum überein, das sich aus den Gährungsproducten berechnen lässt (vergl. die Versuche No. 201, 203, 205, 207 und 210 in Tabelle XVI).

Tabelle XVI.

Beziehungen zwischen dem verbrauchten Zucker und den entstehenden Producten.

(25 ccm Presssaft, Thymol, 72 Stdn. bei 25°.)

No.	Datum	Zugefügtes Glykogen in g	Gewinn an Zucker	verbraucht. Zucker, aus dem Kohlendioxyd ber.	Zur Hydrolyse benutzte Säure: $^{1}/_{2}$-normal: verbraucht. Zucker	Zur Hydrolyse benutzte Säure: $^{1}/_{2}$-normal: Verlust an Zucker	Zur Hydrolyse benutzte Säure: $^{3}/_{1}$-normal: verbraucht. Zucker	Zur Hydrolyse benutzte Säure: $^{3}/_{1}$-normal: Verlust an Zucker
201	24. VI. 01	2	0.49	0.41	0.50	0.09	—	—
202	13. VI. 02	0	—	0.22	—	—	0.17	-0.05
203	do.	2	1.74	0.32	—	—	0.34	0.02
204	27. VI. 02	0	—	0.21	—	—	0.21	0
205	do.	0.8	0.33	0.36	—	—	0.38	0.02
206	18. IV. 02	0	—	0.06	0.06	0	—	—
207	do.	2	0.36	0.06	0.05	-0.01	—	—
208	25. XI. 02	0	—	0.21	0.28	0.07	0.26	0.05
209	13. I. 03	0	—	0.18	0.17	-0.01	0.20	0.02
210	do.	2	1.29	0.24	0.47	0.23	0.23	-0.01

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Selbstgährung, doch lässt sich hier bei dem nicht hydrolysirten Presssaft keineswegs in allen Fällen eine Zunahme der Reductionswirkung feststellen.

XI. Zusammenfassung.

Als Resultat der im Voranstehenden beschriebenen Versuche ergiebt sich, dass der einzige, unverkennbar vorhandene Unterschied zwischen den von uns aus obergähriger Hefe und den von Buchner aus untergähriger Hefe dargestellten Presssäften in der geringeren Intensität der Gährung liegt, welche der Presssaft aus obergähriger Hefe in Glucoselösungen hervorruft: demzufolge gewinnt hier die Selbstgährung des Presssaftes eine relativ grössere Bedeutung. In jeder anderen Hinsicht scheinen sich die beiden Arten von Presssäften völlig gleich zu verhalten. Die chemische Veränderung, welche bei der Vergährung von Glucose eintritt, scheint eine wirkliche »alkoholische Gährung« zu sein, bei der sich annähernd gleiche Mengen Kohlendioxyd und Alkohol bilden.

Mit dieser dürfte eine andere Veränderung parallel gehen, bei welcher ein gewisser Betrag des Zuckers in nicht reducirende Stoffe übergeführt wird, die ihrerseits durch Hydrolyse mit Säuren wie-

derum in reducirenden Zucker zurückverwandelt werden können. Die Natur dieser Substanzen, sowie der Vorgänge, denen sie ihre Entstehung verdanken, hat noch nicht aufgeklärt werden können.

Chemical and Water-Laboratory.
Lister Institute of Preventive Medicine, 30. Januar 1904.

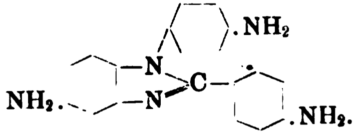
161. O. Kym: Zur Kenntniss einiger Benzimidazole und deren Farbstoffderivate.

(Eingegangen am 4. März 1904.)

Vor längerer Zeit habe ich in diesen Berichten Einiges zur Kenntniss der Amido-Benzazole und deren substantiven Azofarbstoffderivaten veröffentlicht[1]). Es hatte sich damals ergeben, dass namentlich solche Amidobenzimidazole, die zwei Amidogruppen in den verschiedenen Benzolkernen enthalten, Azofarbstoffe liefern, die grosse Verwandtschaft zur Baumwoll-Faser besitzen und diese in tiefen Farbtönen anzufärben vermögen. Diese Farbstoffe enthielten sämmtlich noch die freie Imidogruppe des Benzimidazolkerns. Es war nun von Interesse, zu erfahren, in welcher Weise die Eigenschaften der entsprechenden Azofarbstoffe durch den Eintritt einer weiteren diazotirbaren Gruppe in die Imidogruppe des Benzimidazolkerns modificirt würden — resp. zu erfahren, ob damit eine weitere Steigerung der Affinität zur Baumwoll-Faser und eine weitere Vertiefung der Farbennuance sich kundgeben würde.

Experimenteller Theil.

Das einfachste Benzimidazolderivat von der gewünschten Zusammensetzung hat nebenstehende Formel:



Um zu dieser Triamidobenzimidazolbase zu gelangen, schien es am einfachsten, von dem durch Nietzki[2]) bekannt gewordenen *o,p,p'*-Triamidodiphenylamin auszugehen, dieses durch Erhitzen mit

[1]) Diese Berichte 33, 2847 [1900]. [2]) Diese Berichte 23, 1852 [1890].

p-Nitrobenzoylchlorid in die entsprechende nitrobenzoylirte Imidazolbase von der Formel

$$(NO_2.C_6H_4.CO)NH.C_6H_3{<}\overset{\overset{C_6H_4.NO_2}{\cdot}}{\underset{N}{N}}{>}C.C_6H_4.NH(CO.C_6H_4.NO_2)$$

überzuführen, dann durch energische Reduction die Nitrobenzoylgruppen abzuspalten und so zur gewünschten Triamidobenzimidazolbase zu gelangen. Es gelang mir jedoch nicht, das Triamidodiphenylamin in trocknem Zustande zu erhalten. Bei wiederholten Versuchen, es aus seinem salzsauren Salz abzuscheiden, erhielt ich es zwar bisweilen als grauweisse, glänzende Blättchen, die sich jedoch bei jedem Versuch, sie abzufiltriren, sogleich völlig zersetzten. Dagegen gelang es, das entsprechende

o,p,p'-Trinitrotribenzoyl-triamidodiphenylamin

nach der Methode von Schotten-Baumann zu gewinnen.

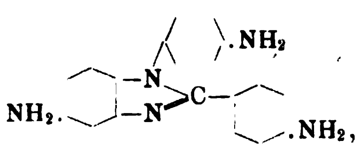
5 g salzsaures Triamidodiphenylamin werden in wenig Wasser gelöst, mit 5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid, gelöst in kaltem Benzol, überschichtet und unter Zugabe von 10-procentiger Natronlauge und etwas Eis so lange geschüttelt, bis die Reaction dauernd alkalisch bleibt. Es bildet sich eine dunkelbraune Masse, die ausgewaschen und auf Thon getrocknet wird (8.5 g). Zur weiteren Reinigung wird die Substanz zunächst mit kochendem Alkohol ausgezogen, worin sie so gut wie unlöslich ist. Durch andauerndes Kochen mit Eisessig wird sie in Lösung gebracht; auf Zugabe von Wasser zur heissen Lösung scheidet sie sich in Form gelblich-grüner, glänzender Blättchen aus, die beim Erhitzen unter Krystallwasserverlust bei 180—190° schmelzen, wieder völlig fest werden und zum zweiten Mal bei 303—304° schmelzen.

$C_{33}H_{23}N_7O_9 + H_2O$. Ber. C 58.32, H 3.68.
Gef. » 58.37, » 3.87.

Das Trinitrotribenzoyl-triamidodiphenylamin ist in allen üblichen Solventien sehr schwer löslich. Nur in kochendem Nitrobenzol löst es sich erheblich. Wird es hierin etwa 10 Minuten gekocht, so scheidet es sich beim Erkalten in Form feiner, gelblicher Nädelchen aus, die nunmehr beim Erhitzen keinen Krystallwassergehalt mehr erkennen lassen, vielmehr direct bei 303—304° schmelzen.

$C_{33}H_{23}N_7O_9$. Ber. C 59.90, H 3.48.
Gef. » 60.03, » 3.59.

Das *p*-Amido-*α*-phenyl-*N*-*p*-amidophenyl-*m*-amidobenzimidazol,



wird leicht erhalten durch energische Reduction der oben beschriebenen

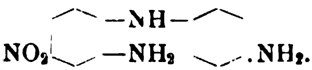
Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure. Bei Anwendung von 5 g Nitrokörper kocht man $1^1/_2$ Stunden mit Zinn und concentrirter Salzsäure unter Rückfluss, um gleichzeitig die beiden in *p*- und *p'*-Stellung befindlichen Nitrobenzoylgruppen abzuspalten. Die Reductionslösung färbt sich hierbei intensiv gelb. Dass der erwartete Ringschluss eingetreten ist, lässt sich leicht daran erkennen, dass eine herausgenommene Probe, mit Natronlauge übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt, diesem blauviolette Fluorescenz ertheilt — ein sicheres Kennzeichen aller Amidobenzimidazole. Die vom Zinn befreite Lösung wird in kalte, verdünnte Natronlauge gegossen; sogleich scheidet sich die Base als flockiger, voluminöser Niederschlag aus. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol wird sie in Gestalt feiner, grauweisser Nadeln vom Schmp. 223—224° erhalten. Es haftet der Triamidobase hartnäckig Krystallflüssigkeit an, weshalb sie zur Analyse zweckmässig vorsichtig geschmolzen wird.

$C_{19}H_{17}N_5$. Ber. C 72.38, H 5.39.
Gef. » 72.40, » 5.44.

Die Triamidoanhydrobase ist so gut wie unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heissem Wasser. In kochendem Alkohol ist sie ziemlich leicht löslich. Die alkoholischen und ätherischen Lösungen zeigen blauviolette Fluorescenz, doch ist diese nicht so intensiv wie bei den entsprechenden Imidazolbasen mit freier Imidogruppe. Von diesen unterscheidet sie sich ferner durch ihre Unlöslichkeit in Natronlauge.

Da bei dieser Art der Darstellung die Ausbeute an Imidazolbase viel zu wünschen übrig liess, wurde dieselbe Base noch auf anderem Wege dargestellt. Es wurde zunächst das schon erwähnte *o*,*p*-Dinitro-*p'*-amidodiphenylamin durch partielle Reduction übergeführt in das

o-Amido-*p*-nitro-*p'*-amido-diphenylamin,



Da dieses Diphenylaminderivat noch nicht bekannt zu sein scheint, so mag seine Darstellung hier kurz beschrieben werden. 2.5 g Dinitro-amidodiphenylamin werden mit 7 ccm Alkohol zum Kochen erhitzt, vom Wasserbade genommen und unter Umschütteln mit einer Lösung von 4 g krystallisirtem Natriumsulfid in 4 ccm Wasser versetzt. Die Mischung kocht auf und färbt sich tiefroth. Beim Erkalten scheiden sich reichlich dunkel gefärbte Krystalle ab. Diese werden mit kaltem Wasser ausgewaschen, in warmer, verdünnter Salzsäure gelöst und in eiskalte, verdünnte Natronlauge filtrirt. Dabei scheidet sich das Nitro-diamidodiphenylamin als dunkelrother, krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wird in kochendem Alkohol gelöst, filtrirt und das heisse Filtrat mit 3—4 Theilen kochendem Wasser

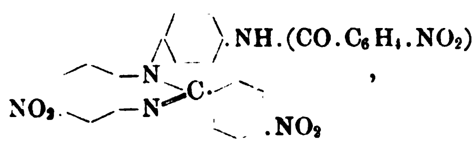
versetzt. Beim Erkalten scheiden sich schwarzrothe, metallisch glänzende, centimeterlange Nadeln ab, die nach wiederholter Krystallisation den festen Schmp. 188—189° zeigen.

$C_{12}H_{12}N_4O_2$. Ber. C 59.02, H 4.92.
Gef. » 59.06, » 5.07.

Das Nitrodiamidodiphenylamin ist ziemlich löslich in kaltem Alkohol und leicht in heissem, mit tiefrother Farbe. In Benzol und Toluol löst es sich auch beim Kochen nur wenig, reichlicher in heissem Xylol, aus dem es passend reinkrystallisirt wird. In den letzteren drei Mitteln löst es sich in der Hitze mit ganz hellgelber Farbe; beim Erkalten scheiden sich dann aus der hellen Lösung wieder die schwarzrothen Krystalle ab.

Dass in dem eben beschriebenen Diphenylaminderivat thatsächlich die *o*-ständige Nitrogruppe reducirt wurde, geht daraus hervor, dass sich beim Erhitzen dieses Diphenylamins mit *p*-Nitrobenzoylchlorid direct das entsprechende Anhydroderivat bildet.

Das *p*-Nitro-*a*-phenyl-*N*-*p*-nitrobenzoylamidophenyl-*m*-nitrobenzimidazol,



,

wird glatt erhalten, wenn das trockne Diphenylaminderivat (8 g) mit einem Ueberschuss von *p*-Nitrobenzoylchlorid (12 g) innig gemischt und im Oelbade zwei Stunden auf 180—200° erhitzt wird. Die Entwickelung von Chlorwasserstoff hört schon vorher auf. Ohne zu schmelzen, backt das Gemisch zu einer harten, braungelben Masse zusammen. Diese wird gepulvert und durch andauerndes Kochen mit Eisessig in Lösung gebracht. Durch Zugabe von heissem Wasser zur Eisessiglösung wird das Anhydroderivat in Gestalt kleiner, schwerer, gelblicher Krystalle abgeschieden, die nach wiederholter Krystallisation den Schmelzpunkt 299—300° zeigen.

$C_{26}H_{16}N_6O_7$. Ber. C 59.54, H 3.05.
Gef. » 59.48, » 3.35.

Der Anhydrokörper ist in allen üblichen Solventien sehr schwer löslich. Am leichtesten löst er sich noch bei andauerndem Kochen in Eisessig oder Aceton.

Bei der völligen Reduction liefert er in leidlicher Ausbeute die bereits früher auf anderem Wege erhaltene und oben beschriebene Triamidobenzimidazolbase. Zweckmässig reducirt man zunächst mit Zinnchlorür und Salzsäure, bis sich ein grauweisses Zinndoppelsalz abge-

schieden hat. Dieses wird dann etwa $1^1/_2$ Stdn. mit concentrirter Salzsäure und etwas Zinn gekocht, wobei sich die Lösung stark gelb färbt und die Nitrobenzoylgruppe abgespalten wird.

Um ein Urtheil über den Einfluss der neu in die Imidogruppe des Benzimidazolkerns eingeführten dritten diazotirbaren Gruppe auf die entsprechenden Azofarbstoffe und deren Affinität zur Baumwoll-Faser zu ermöglichen, wurde die Triamidobenzimdazolbase diazotirt und mit denselben Componenten gekuppelt wie s. Z. die isomeren Monoamido- und die Diamidobenzimidazol-Base. (l. c.) Zu besserem Vergleich wurden noch einige weitere Naphtolsulfosäuren als Componenten herangezogen. Die Ausfärbungen wurden stets in derselben Weise und nebeneinander ausgeführt. Es zeigte sich nun, dass die dritte in die Imidogruppe eingeführte diazotirbare Gruppe eine weitere Vertiefung des Farbtons nicht herbeiführt, vielmehr im Gegentheil in allen Fällen die Farbnuance wieder stark nach Roth gerückt wird. Ebensowenig ist eine Zunahme der Affinität zur Baumwoll-Faser zu bemerken. Keinesfalls lässt sich der Einfluss dieser Gruppe auf die Tiefe der Färbung und die Affinität zur Baumwoll-Faser vergleichen mit dem Einfluss, den der Eintritt einer weiteren Amidogruppe in den α-Phenylkern eines Monoamidobenzimidazols auf dessen Azofarbstoffderivate hervorbringt. (Dieser führt, wie früher dargethan wurde, zu einer ungemein starken Vertiefung des Farbtons.)

Die von der Triamidobenzimidazolbase derivirenden Azofarbstoffe zeigen vielmehr keine wesentlich grössere Affinität zur Baumwoll-Faser und vermögen sie nicht in wesentlich tieferen Farbtönen anzufärben als die entsprechenden Farbstoffe der Monoamidobenzimidazole. Hieraus ist zu schliessen, dass zum Hervorbringen der tiefen Farbtöne von starker Affinität zur Baumwoll-Faser in den Azofarbstoffderivaten der Benzimidazole die Gegenwart der freien Imidogruppe unerlässlich ist.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

162. Fr. Fichter: Zur Richtigstellung.

(Eingegangen am 24. Februar 1904.)

In dem am 28. November 1903 vor der Deutschen chem. Gesellschaft gehaltenen Vortrag des Hrn. W. Will: »Der Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwickelung der organischen Chemie« findet sich die Bemerkung[1]):

[1]) Diese Berichte 37, 291 [1904].

»Im Bernoullianum (nicht Bernouillanum, wie Hr. Will schreibt) in Basel wird auch noch Schiesswolle von Schönbein in einer grossen Pappschachtel vorgezeigt. Diese soll nun ganz stabil sein. Aber wie ich höre, ist auch ihr Stickstoff bis auf den der Bruns'schen Verbandwatte herabgegangen: auch soll ihre Menge nie weniger werden, trotzdem schon mancher Verehrer Schönbein's eine Probe davon zum Andenken mitgenommen haben soll. Darin verhält sie sich also ganz wie der berühmte Tintenklecks auf der Wartburg.«

Hr. Will hat durchaus falsch gehört. In der Sammlung der chemischen Anstalt im Bernoullianum in Basel werden drei Proben von Schönbein'scher Schiessbaumwolle aufbewahrt. Die erste, in einer kleinen Cartonschachtel, stammt von Professor C. G. Jung, dem für die medicinische Verwendung des Collodiums so verdienten Kliniker, und enthält als Beleg einen kurzen Brief Schönbein's:

»My dear Jung

With the greatest pleasure I send you some of my explosive cotton, but I must ask you the favor not to give the smallest portion of it to any body. I need not state the reasons which oblige me to put that request to you. I hope to hear from you to-night the result of the surgical experiment you are going to make.

Believe me, my dear Jung

Yours
most sincerely
C. F. Schönbein.«

Basle, Mai 13th. 1846.

Das Präparat ist etwas gelblich verfärbt, aber heute noch vollkommen wirksam. Die zweite Probe, ebenfalls in einer kleinen Cartonschachtel, stammt vom Büchsenmacher Sauerbrey, der das erste Gewehr für die Verwendung Schönbein'scher Schiesswolle construirte, das auch im Bernoullianum aufbewahrt wird. In einer grösseren Pappschachtel liegt endlich das dritte Präparat in Form einiger 20 Patronen, ebenfalls von Sauerbrey (1846) herrührend: über diese und ihre Wirksamkeit hat Hr. Prof. Dr. J. Piccard bei der Basler Schönbein-Feier am 19. Oct. 1899 in seiner Rede über die chemischen Arbeiten und Entdeckungen Schönbein's Folgendes mitgetheilt[1]):

»Voyez ce fusil à aiguille, voyez ces cartouches à balles fabriquées il y a 50 ans. N'a-t-on pas dit que le coton-poudre de Schönbein ne se conservait pas sans altération et qu'il perdait sa force? Eh bien, 25 ans après la préparation de ces cartouches, je me suis permis d'en brûler une dont l'effet a été merveilleux. Aujourd'hui, après 50 ans, j'ai sacrifié la seconde des cartouches originales de Schönbein. Voici le résultat: une balle aplatie contre le mur après avoir transpercé ces quatre fortes planches.

[1]) Verhandlungen d. Naturforsch. Ges. in Basel, Band XII, Anhang S. 38 [1900].

On a aussi dit que le coton-poudre était trop brisant et qu'il faisait éclater les armes à feu: C'est peut-être vrai; mais, pour le moment, ce fusil a bien résisté à l'épreuve. La démonstration sera plus concluante si tous les vingt-cinq ans mes successeurs répètent l'expérience avec les vingt cartouches qui restent dans cet étui.«

Diese Zeilen mögen Hrn. Will davon überzeugen, dass die Originalpräparate der Schönbein'schen Schiesswolle ihre Kraft völlig bewahrt haben und bei ungeschickter Berührung explodiren und treffen.

Basel, Februar 1904, Universitätslaboratorium I.

---

163. A. Hantzsch: Notiz über amphotere Elektrolyte und speciell über Kakodylsäure.

(Eingegangen am 7. März 1904.)

Vor kurzem hat v. Zawidzki[1]) die Kakodylsäure als einen amphoteren Elektrolyten erkannt, und er glaubt aus der Thatsache, dass diese sehr schwache Säure neutrale Alkalisalze liefert, den elektrochemisch sehr bemerkenswerthen oder vielmehr merkwürdigen Satz ableiten zu können: »dass das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren nicht nur für Pseudosäuren, sondern auch für manche amphotere Elektrolyte zutreffen kann.«

Dieser Satz würde eine sehr weittragende Bedeutung haben und eines der von mir als besonders wichtig hervorgehobenen elektrochemischen Charakteristika für Pseudosäuren seines Werthes berauben — wie denn auch Bamberger von diesem Standpunkte aus sofort die in der folgenden Notiz zu behandelnde Consequenz betr. der Constitution der Normaldiazotate daraus ziehen zu können geglaubt hat. Dieser Satz würde aber auch, abgesehen von einem ihm anhaftenden inneren elektrochemischen Widerspruch, mit allen bisher bekannten physikochemischen Untersuchungen über amphotere Elektrolyte[2]) nicht harmoniren. Ich habe deshalb sowohl wegen der principiellen Bedeutung dieses Satzes als auch wegen seiner speciellen Anwendung auf das Gebiet der Diazokörper die experimentellen Grundlagen desselben nachprüfen lassen. Als Resultat hat sich ergeben, dass die Beziehungen zwischen der Kakodylsäure und ihren Alkalisalzen durchaus normale sind, dass also der obige Satz von Zawidzki auf einem

[1]) Diese Berichte 36, 3325 [1903].

[2]) Winkelblech, Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 546, und Hantzsch. Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289.

Irrthum beruht, und hiernach eben so wie die aus ihm von Bamberger gezogene Consequenz dahinfällt.

Der Satz von Zawidzki beruht auf folgenden Beobachtungen und Schlüssen: Die Kakodylsäure besitzt die sehr kleine Affinitätsconstante $k = 4.2 \times 10^{-7}$, sie gehört also zu den recht schwachen Säuren und steht hinsichtlich ihrer Stärke der Kohlensäure mit der Affinitätsconstante 3.0×10^{-7} am nächsten[1]). Zawidzki findet nun eine »Abnormität« darin, dass sich die so schwache Kakodylsäure mit Phenolphtaleïn als Indicator scharf titriren lässt und dass auch zufolge der Leitfähigkeitsmessungen das Natriumkakodylat den Charakter eines Neutralsalzes besitzt, also nicht messbar hydrolysirt sei.

Hiernach würde — nach Zawidzki's Ansicht — die Kakodylsäure bei der Salzbildung ein Verhalten aufweisen, das ich als »abnormes Neutralisationsphänomen« bezeichnet und als charakteristisch für Pseudosäuren nachgewiesen habe. Da nun die Kakodylsäure — vielleicht mit Ausnahme des abnorm hohen Temperaturcoëfficienten — nicht die Eigenschaften einer Pseudosäure, wohl aber die eines amphoteren Elektrolyten besitzt, so soll nach Zawidzki der obige Satz auch für amphotere Elektrolyte gelten.

Thatsächlich sind aber diese Eigenschaften garnicht abnorm, sondern völlig normal; die irrige Auffassung von Zawidzki beruht, wie man aus seiner Arbeit erkennt, einfach darauf, dass er das Mononatriumkakodylat mit dem Dinatriumcarbonat statt mit dem Mononatriumcarbonat vergleicht — was natürlich ganz unzulässig ist. Man erkennt diesen Irrthum aus der Aeusserung, dass »die Natriumsalze der Kohlensäure (und des Phenols) bis zu 6 pCt. in freie Base und Säure hydrolytisch gespalten sind, wodurch ihre maassanalytische Bestimmung mit Phenolphtaleïn als Indicator verhindert wird.« Dies gilt aber bekanntlich (abgesehen vom Natriumphenolat) nur für das Dinatriumcarbonat, keineswegs für das Mononatriumcarbonat. Letzteres ist vielmehr nach meinen Leitfähigkeitsmessungen schon fast ein Neutralsalz[2]); es ist so wenig hydrolysirt, dass es bekanntlich Phenolphtaleïn nicht mehr röthet, und dass somit schon die schwache Kohlen-

[1]) Die Angabe Zawidzki's (l. c. S. 3828), dass die Kakodylsäure nach der Leitfähigkeitsmessung eine Mittelstellung zwischen Phenol und Kohlensäure einnimmt, ist zu berichtigen; diese Angabe ist aus meinen Messungen an Phenolen (diese Berichte **32**, 3066 [1899]) abgeleitet, die nicht mit reinstem Wasser angestellt und deshalb, wie F. Walker (Zeitschr. für physikal. Chem. **32**, 137) nachwies, meist nicht unerheblich zu hoch ausgefallen sind. Thatsächlich ist Phenol ausserordentlich viel schwächer als die erwähnten Säuren (z. B. etwa 3000 Mal schwächer als Kohlensäure).

[2]) Diese Berichte **32**, 3085 [1899].

säure als einbasische Säure mit Phenolphtaleïn als Indicator mit hinlänglicher Genauigkeit titrirt werden kann. Hierauf beruht ja auch eine Methode zur Bestimmung der freien Kohlensäure[1]). Wie befriedigende Resultate man durch dieses anscheinend zu wenig gewürdigte einfache Titrations-Verfahren erzielt, geht aus einigen von Hrn. P. Wiegner ausgeführten Bestimmungen hervor. Wässrige Kohlensäure-Lösungen von genau bekanntem Gehalt wurden durch Versetzen verdünnter Sodalösungen mit der berechneten Menge Salzsäure erhalten; alsdann wurde Phenolphtaleïn hinzugefügt und nun mit reinem Natron bis zur Röthung titrirt. War in Folge genügender Verdünnung ein Verlust durch Entweichen von Kohlendioxyd ausgeschlossen, so ergab sich fast absolute Uebereinstimmung zwischen den verbrauchten und den für die Neutralisation der freien Kohlensäure zu Mononatriumcarbonat erforderlichen Cubikcentimetern Natron.

Schon hieraus folgt: wenn bereits Kohlensäure sich mit Phenolphtaleïn als einbasische Säure scharf titriren lässt, so muss die noch etwas stärkere Kakodylsäure erst recht ein gegen denselben Indicator indifferentes Natriumsalz ergeben. Diese von Zawidzki gefundene Thatsache bestätigt also geradezu ihr normales Verhalten.

Natürlich ist trotzdem weder Natriumhydrocarbonat noch Natriumkakodylat in wässriger Lösung garnicht hydrolysirt; die Spaltung ist nur so gering, dass sie durch die obigen Methoden nicht mehr nachgewiesen werden kann. Bekanntlich hat Walker[2]) in einer von Zawidzki jedenfalls übersehenen wichtigen Arbeit »Die Beziehungen zwischen den Dissociationsconstanten schwacher Säuren und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze« theoretisch und experimentell klargelegt; hiernach berechnet sich aus der Dissociationsconstanten der Kohlensäure HCO_3H ($k = 3040 \times 10^{-10}$) die Hydrolyse des Mononatriumcarbonats in Zehntelnormallösung bei 25° zu 0.06 pCt.; analog ergiebt sich aus der Dissociationsconstanten der Kakodylsäure ($k = 4200 \times 10^{-10}$) die Hydrolyse des Natriumkakodylats unter gleichen Bedingungen zu 0.05 pCt. — Um nun den völlig sicheren Nachweis zu liefern, dass Natriumkakodylat nicht nur merklich hydrolytisch gespalten, sondern in (fast) demselben Umfange gespalten ist, der sich aus der Stärke der Kakodylsäure berechnet, hat Hr. P. Wiegner die Hydrolyse dieses Salzes durch die bekannte Aethylacetat-Methode nach Shields[3]) quantitativ bestimmt.

---

[1]) Emmerich und Trillich, Anleitung zu hygienischen Untersuchungen.

[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 137.

[3]) Zeitschr. für physikal. Chem. 12, 167.

Hydrolyse von Natriumkakodylat bei 25° und v_{40}.

	Minuten	Concentr. d. Kakodylats	Concentr. d. gebildeten Na-Acetats	Concentr. d. Aethylacetats	Constante nach Shields
1.	0	2.50	—	51.31	—
2.	1016	2.32	0.18	51.13	233×10^{-10}
3.	2338	2.28	0.27	51.04	214×10^{-10}
4.	3840	2.15	0.35	50.96	224×10^{-10}
5.	5204	2.09	0.41	50.90	232×10^{-10}
6.	9445	1.93	0.57	50.74	257×10^{-10}

Hydrolyse des Salzes (in $^1/_{40}$-norm. Lösung).

Ermittelt aus der Verseifungsgeschwindigkeit:

nach Versuch: 2) 0.097 pCt., 3) 0.093 pCt., 4) 0.095 pCt., 5) 0.096 pCt., 6) 0.099 pCt.

Berechnet aus der Dissociations-Constante: 0.11 pCt.

Die Uebereinstimmung ist in Anbetracht des geringen Umfangs der Hydrolyse sehr befriedigend, namentlich da bei den Versuchen die Luftkohlensäure nicht völlig ausgeschlossen war, und somit ein wenig Natron gebunden, also die Hydrolyse ein wenig zu klein gefunden werden musste.

Aus alledem ergiebt sich: Die Behauptung v. Zawidzki's vom »Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren« ist durch das Verhalten der Kakodylsäure und ihres Natriumsalzes nicht nur nicht begründet, sondern direct als unrichtig erwiesen. Die Kakodylsäure, die auch die Bezeichnung einer »kaum leitenden« Säure kaum verdient, liefert vielmehr ein Natriumsalz, welches in demselben Umfange hydrolysirt ist, der ihrer Affinitätsconstanten entspricht.

Deshalb ist auch der aus dem oben citirten Vordersatze von Zawidzki hergeleitete Nachsatz — dass deshalb die Kakodylsäure entweder eine Pseudosäure oder ein amphoterer Elektrolyt sein müsse — an sich gegenstandslos: die Kakodylsäure ist eben als einbasische Säure vollkommen normal.

Eine weitere Frage ist allerdings die, ob die Kakodylsäure überhaupt streng einbasisch ist. Und diese Frage ist von Zawidzki nicht aufgeworfen worden, obwohl sie zu dem Neutralisationsphänomen doch in viel näherer Beziehung steht, als die von ihm zur Erklärung der angeblich (aber nicht factisch) vorhandenen abnormen Salzbildung der Kakodylsäure geprüfte Möglichkeit, dass sie in wässriger Lösung etwa anhydrisirt sein oder eine Pseudosäure oder endlich einen amphoteren Elektrolyten darstellen könne. Denn da nicht nur Arsensäure, sondern auch arsenige Säure im Maximum dreibasisch fungiren, ja sogar Monomethylarsensäuren, $CH_3.AsO_3H$, und Trimethylarsenoxyd, $(CH_3)_3AsO$, wenigstens durch die Existenz der festen Natrium-

salze, $CH_3.As(ONa)_2$ und $(CH_3)_3As(ONa)_2$[1]), darthun, dass sogar diese sehr schwachen Säuren mehrbasisch auftreten können, so war dasselbe auch für die Dimethylarsensäure (Kakodylsäure) zu erwarten. In der That besitzt sie eine — freilich nur schwache — Tendenz, ein zweites Natriumatom zu binden, also als (sehr schwache) zweibasische Säure, wohl von der Formel $(CH_3)_2As(OH)_3$, zu fungiren. Den experimentellen Nachweis verdanke ich den Versuchen des Hrn. Stanislaus Pilat; er beruht darauf, dass, nach den folgenden Leitfähigkeitsbestimmungen, das System $[(CH_3)_2AsO_2Na + NaOH]$ in nicht zu verdünnter wässriger Lösung eine erheblich geringere Leitfähigkeit besitzt, als sie sich additiv berechnet. Diese Annahme der Leitfähigkeit kann nur davon herrühren, dass gemäss der Gleichung

$$(CH_3)_2AsO_2Na + NaOH = (CH_3)_2As<^{(ONa)_2}_{OH}$$

eine gewisse Menge von Hydroxylionen (Natron) durch Salzbildung verschwunden sind; sie ist also ein Hinweis darauf, dass auch die Kakodylsäure nicht streng einbasisch ist.

Leitfähigkeit bei v = 9.6 und 25°.

	Na-Kakodylat	NaOH	Na-Kakodylat + NaOH additiv ber.	Na-Kakodylat + NaOH gef.	Δ
μ_1	56.8	202.0	258.0	232.8	25.2
μ_2	56.8	201.9	257.9	233.1	24.8

Wie man sieht, beträgt die Differenz zwischen dem additiv berechneten Werthe (258.8) und dem beobachteten Werthe (233.0) rund 25 Einheiten. Von diesem Betrage ist jedoch abzuziehen die durch Aenderung des Mediums (Anwesenheit des freien Natrons) hervorgerufene Verringerung der Ionenbeweglichkeit. Behufs Schätzung derselben wurden zwei Natriumsalze steng einbasischer Säuren mit der äquivalenten Menge Natron unter gleichen Bedingungen gemessen, und zwar einerseits Natriumchlorid als Salz einer der stärksten Säuren und andererseits Natriumacetat als Salz einer schwachen, der Kakodylsäure näher stehenden Säure gewählt.

Leitfähigkeit bei v = 9.6 und 25°.

	Na-Chlorid	NaOH	Na-Salz + NaOH additiv ber.	Na-Salz + NaOH gef.	Δ
μ_1	107.1	202.0	309.1	296.5	12.6
μ_2	106.9	201.9	308.8	296.5	12.3
	Na-Acetat				
μ	71.9	202.0	273.9	258.7	15.2

[1]) Chem.-Zeitg. 1903, S. 1245.

Somit ist der Leitfähigkeitsrückgang im System (Na-Kakodylat + NaOH) = 25.0 rund noch einmal so gross als der Rückgang in den Systemen (NaCl + NaOH) und (Na-Acetat + NaOH); der Minderbetrag ist also der Bildung eines Dinatrium-Kakodylats zuzuschreiben. Doch ist diese Neigung, höher basisch aufzutreten, bei der Kakodylsäure nur sehr schwach ausgeprägt und schon bei mässig starker Verdünnung nicht mehr wahrnehmbar; denn bei v = 48 wurde gefunden:

	Na-Kakodylat	NaOH	Na-Kakodylat + NaOH additiv ber.	Na-Kakodylat + NaOH gef.
μ	64.0	220.0	284.0	283.2

Endlich kann betreffs der sauren Natur der Kakodylsäure noch eine letzte anscheinende Abnormität beseitigt werden: sie soll mit Ammoniak kein Salz zu bilden vermögen. Diese Angabe ist irrthümlich und jedenfalls dadurch entstanden, dass das Ammoniumsalz sehr zerfliesslich und leicht zersetzlich ist und deshalb aus wässriger Lösung schwer krystallisirt. Sättigt man aber eine cocentrirte alkoholische Lösung von Kakodylsäure mit Ammoniak und setzt dann Aether hinzu, so fällt das Ammoniumsalz in schönen Krystallen aus, die auch beim Trocknen im Exsiccator nur langsam Ammoniak verlieren.

Endlich ist die Kakodylsäure als amphoterer Elektrolyt noch etwas genauer zu charakterisiren, da auch hier einige Punkte klar zu stellen sind, namentlich wegen der Consequenzen, die sich für die von Bamberger hiermit in Zusammenhang gebrachte Diazofrage ergeben.

Die Kakodylsäure bildet als Base mit Salzsäure und Salpetersäure Salze; dieselben entsprechen aber in festem Zustande nicht den Formeln $(CH_3)_2AsO.Cl$ und $(CH_3)_2AsO.ONO_2$, sondern den Formeln $(CH_3)_2As(OH)_2Cl$ und $(CH_3)_2As(OH)_2.ONO_2$, leiten sich also nicht von der eigentlichen Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO_2H$, sondern von dem Trihydrat, $(CH_3)_2As(OH)_3$ ab. Sie werden also nicht das Kation $(CH_3)_2AsO_2$ bilden, sondern das Kation $(CH_3)_2As(OH)_2$, das auch Zawidzki seinen Berechnungen (l. c. S. 3331) zu Grunde legt. Hieraus folgt zunächst, dass das Anion der Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO_2$ schwerlich durch einfachen Verlust von Sauerstoff, sondern nur unter gleichzeitiger chemischer Veränderung in das Kation der Kakodylsäure übergeht, worauf in der folgenden Mittheilung Bezug genommen werden wird.

Zweitens sind aber diese Säureadditionsproducte der Kakodylsäure nicht normal dissociirte Salze, was aus Zawidzki's Messungen und Berechnungen hervorgeht, aber von ihm anscheinend übersehen worden ist. Zawidzki erwähnt selbst (l. c. S. 3331), dass »die Leitfähigkeit

dieser Salze in Folge wachsender Zusätze der Kakodylsäure stetig abgenommen hatte, ohne jedoch bei nicht allzugrossem Ueberschuss der Säure das gesuchte Minimum zu erreichen, welches der Leitfähigkeit des nicht hydrolysirten Salzes entsprechen würde«. Dies deutet bereits auf eine Abnormität hin; und eine solche ist in der That aus Zawidzki's Versuchen und Rechnungen abzuleiten. Denn für die Kakodylsäure als Base wird die Dissociationsconstante 4.05×10^{-13} angegeben; sie sollte demnach, trotz ihrer grossen Schwäche, doch immerhin noch eine stärkere »Base« sein als Dimethylpyron ($K = 2.7 \times 10^{-13}$). Danach müsste wiederum Kakodylsäure-Chlorhydrat in wässriger Lösung weniger weitgehend hydrolysirt sein, also weniger gut leiten, als Dimethylpyron-Chlorhydrat. Nun ist aber gerade das Umgekehrte der Fall, wie sich durch Gegenüberstellung der Messungen von Zawidzki für das Kakodylsäure-Chlorhydrat und der auf meine Veranlassung schon vor geraumer Zeit von Dr. W. Graf in Würzburg ausgeführten Messungen für Dimethylpyron-Chlorhydrat bei 25° ergiebt.

Versuche von Zawidzki.			Versuche von W. Graf.			
	HCl	Kakodylsäure + HCl		HCl	Dimethylpyron + HCl	
v	μ	μ	v	μ	μ_1	μ_2
16	368	220	16	370	356	350
32	374	259	32	382	369	369
64	379	300	64	390	378	380

Salzsaures Dimethylpyron ist also unter gleichen Bedingungen in wässriger Lösung fast total, salzsaure Kakodylsäure erheblich weniger hydrolysirt; Kakodylsäure scheint also, entgegen den Bestimmungen der Dissociationsconstanten, als Base erheblich stärker zu sein. Der Widerspruch ist nur durch die Annahme zu lösen, dass die Säureadditionsproducte der Kakodylsäure, ähnlich den Quecksilberhaloïden und dem Arsentrichlorid gar keine normal dissociirenden Salze sind. Somit verhält sich aber auch die Kakodylsäure garnicht wie eine normale Base sondern erinnert eher an einen polyvalenten Alkohol, dem sie auch in der Form des Trihydrats, $(CH_3)_2As(OH)_3$, vergleichbar ist. Danach erscheinen diese »Salze« der Kakodylsäure mit starken Säuren gewissermaassen als Ester, $(CH_3)_2As(OH)_2X$, die sich nur durch eine ausserordentlich grosse Bildungsgeschwindigkeit auszeichnen und darin den Salpetrigsäure-Estern anschliessen würden. Vielleicht sind sie am richtigsten als Zwischenglieder zwischen Salzen und Estern anzusehen. Jedenfalls geht aber hieraus hervor, dass die sogen. basische Natur der Kakodylsäure das Product verschiedener, anscheinend recht complicirter Factoren ist.

Es sind aber auch Anzeichen dafür vorhanden, dass schon in der wässrigen Lösung der Kakodylsäure Veränderungen vorgehen. Wie

Zawidzki[1]) auf Veranlassung von Bredig in seiner zweiten Mittheilung berichtigt hat, besitzt die Kakodylsäure als Base (und wahrscheinlich auch als Säure) einen abnormen Temperaturcoëfficienten. Dies ist nach meinen Untersuchungen ein Charakteristicum für solche Pseudosäuren und Pseudobasen, welche »Ionisationsisomerie« zeigen, oder allgemeiner: ein Charakteristicum für irgend welche intramolekulare Veränderung in wässriger Lösung. Dies deutet im speciellen bei wässrigen Kakodylsäure-Lösungen auf das Vorhandensein eines Gleichgewichts der beiden Formen:

$$(CH_3)_2AsO_2H \rightleftarrows (CH_3)_2As(OH)_3$$

bezw. der aus ihnen hervorgehenden Ionen und auf Verschiebung dieses Gleichgewichtes mit der Temperatur. Da nun $(CH_3)_2AsO_2H$ den Metallsalzen, $(CH_3)_2AsO_2Na$, zu Grunde liegt, also der Anionen bildende Theil ist, und $(CH_3)_2As(OH)_3$ den Säuresalzen, $(CH_3)_2As(OH)_2X$, zu Grunde liegt, also der Kationen bildende Theil ist, so werden sich die Verhältnisse etwa folgendermaassen veranschaulichen lassen:

Kakodylsäure		»Kakodylbase« (oder Kakodylalkohol)
$(CH_3)_2AsO_2H$	$\rightleftarrows$	$(CH_3)_2As(OH)_3$
$\downarrow$	wässrige Lösung	$\downarrow$
$(CH_3)_2AsO_2' + H^{\cdot}$		$(CH_3)_2As(OH)_2' + OH^{\cdot}$
NaOH $\downarrow$		$\downarrow$ HCl
$(CH_3)_2AsO_2Na$		$(CH_3)_2As(OH)_2Cl$

Wenn daher Zawidzki in seiner zweiten Notiz den in der ersten Arbeit noch betonten Unterschied zwischen amphoteren Elektrolyten einerseits und Pseudosäuren bezw. Pseudobasen andererseits durch die Erklärung annulirt, dass zwischen diesen beiden Klassen kein principieller Gegensatz bestehe[2]), so ist dies vollkommen richtig, aber insofern nicht neu, als damit nur dasselbe Resultat bestätigt wird, das sich aus meiner Untersuchung »über die Natur alkalischer Lösungen von Metallhydraten« [3]) bereits ergeben hat — insofern danach bei bei-

[1]) Diese Berichte 37, 153 [1904].

[2]) Doch wird man die Ansicht Zawidzki's, dass Pseudosäuren und Pseudobasen nur einen Specialfall der amphoteren Elektrolyte darstellen, mindestens vorläufig als viel zu weitgehend ansehen. Denn danach wäre z. B. die Verbindung CHN_3O_6, die als echtes Nitroform, $HC(NO_2)_3$, eine Pseudosäure und als Isonitroform, $C{<}^{(NO_2)_2}_{NO_2H}$, eine echte Säure ist, zugleich auch ein amphoterer Elektrolyt; dann müsste das echte Nitroform basische Functionen aufweisen; eine Annahme, die wohl mindestens so lange als unwahrscheinlich bezeichnet werden muss, als sie nicht experimentell begründet wird.

[3]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289.

den Klassen von amphoteren Elektrolyten eine Veränderung des Ionenzustandes mit einer Veränderung der Constitution Hand in Hand geht. Hierauf muss in der anschliessend folgenden Notiz nochmals Bezug genommen werden.

164. A. Hantzsch: Zur Isomerie der Diazotate.

(Eingegangen am 7. März 1904.)

In einer gleichbetitelten Notiz[1]) glaubt Hr. Bamberger zu seiner inzwischen von ihm selbst aufgegebenen Ansicht[2]), dass die Normaldiazotate Diazoniummetallsalze seien, zurückkehren zu dürfen; aus der »ganz neuen und unerwarteten Thatsache, dass das Fehlen der Hydrolyse bei Alkalisalzen kaum leitender Säuren nicht nur für Pseudosäuren, sondern auch für manche amphotere Elektrolyse zutreffen kann,« wird gefolgert, dass auch »das Diazoniumhydrat als amphoterer Elektrolyt sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze zu bilden vermag.« Wie in der vorangehenden Notiz gezeigt worden ist, ist diese Prämisse unrichtig, und somit auch die Consequenz hinfällig. Die aus meinen Untersuchungen abgeleiteten, auch für Hrn. Bamberger bis dahin »maassgebenden Gründe für seinen Meinungswechsel«, wonach (Ann. d. Chem. 313, 98) ausdrücklich zugegeben wird, dass »eine Base von der Affinitätsgrösse des Diazoniumhydroxyds nicht zugleich Säure, sondern nur Pseudosäure sein kann,« bleiben also nach wie vor in vollem Umfange bestehen. Damit ist natürlich auch Bamberger's Diazoniumformel der Normaldiazotate $\overset{C_6H_5.N.OMe}{\underset{N}{\vdots}}$ nach wie vor unhaltbar und jede weitere Widerlegung derselben überflüssig. Trotzdem sei bei dieser Gelegenheit ausgeführt, dass gerade das Verhalten und die Natur der amphoteren Elektrolyte einschliesslich der Kakodylsäure mit Bamberger's Annahme nicht vereinbar ist, wonach in den Metallsalzen des Diazobenzols $C_6H_5.N_2.OMe$ dasselbe structurell unveränderte Diazonium als Anion vorhanden sei, das in den Säuresalzen des Diazobenzols $C_6H_5.N_2.X$ von mir als Kation nachgewiesen worden ist, und dass gerade die Beziehungen zwischen »amphoteren Anionen und Kationen« zu der in meiner Syndiazoformel enthaltenen Annahme führen, dass die Normaldiazotate eben nicht mehr unverändertes, sondern (zu Syndiazo) isomerisirtes »Pseudo«-Diazonium enthalten.

Nach Bamberger's Auffassung würden beim Uebergang der Diazoniumsalze in Normaldiazotate die sehr stark positiven, zum

[1]) Diese Berichte 36, 4054 [1903]. [2]) Ann. d. Chem. 313, 98.

Theil den Alkali-Ionen vergleichbaren Diazonium-Kationen durch einfache Addition von Sauerstoff, ohne jede sonstige constitutive Aenderung, zu Diazonium-Anionen werden. Ein derartig einfacher Fall ist bei keinem einzigen anderen amphoteren Elektrolyten nachgewiesen. So verwandeln sich selbst viel weniger positive Metallkationen, wie Zn und Sn nicht durch einfache Addition von Sauerstoff (oder Hydroxyl) in die Anionen $ZnO_2^{\cdot\cdot}$ und $SnO_2^{\cdot\cdot}$ $\left(\text{oder } Zn{<}^{OH}_{O^\cdot} \text{ und } Sn{<}^{OH}_{O^\cdot}\right)$, sondern es findet entweder, wie bei der Bildung der Zink-Anionen, gleichzeitig eine Polymerisation zu einer sehr schwach sauren »Polyzinksäure« statt, oder es erfolgt, wie bei der Bildung der Zinn-Anionen eine intramolekulare Umlagerung unter Valenzwechsel zu einer Zinnameisensäure bezw. deren Ionen[1]). So ist auch nach Zawidzki das Anion der Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO_2$ (wie in der vorangehenden Arbeit dargethan) nicht durch einfache Addition von Sauerstoff aus dem Kation der Kakodylsäure hervorgegangen, da dieses Kation nicht der Formel $(CH_3)_2AsO$, sondern der hydratischen Formel $(CH_3)_2As(OH)_2$ entsprechen wird[2]).

Das Gemeinsame und Wesentliche bei diesen ganz verschiedenen Körpergruppen zugehörigen amphoteren Elektrolyten ist eben dieselbe Eigenthümlichkeit, die sie mit den Pseudosäuren und Pseudobasen verbindet: Eine intramolekulare Veränderung bei der Ionenbildung, die im Einzelnen sehr verschiedenartig sein kann, aber, was gegenüber Bamberger's Auffassung der Normaldiazotate immer wieder zu betonen ist, bei starken Elektrolyten niemals durch einfachen Zutritt oder Austritt eines Sauerstoffatoms ohne constitutive Veränderung erfolgt.

Nach alledem können die Diazonium-Kationen, die an positiver Natur alle diese Kationen übertreffen, nicht durch einfache Sauerstoffaddition zu Diazonium-Anionen werden; d. i. die Normaldiazotate können nicht unveränderte Diazoniumverbindungen sein; vielmehr werden die Diazonium-Kationen wie alle anderen amphoteren Elektro-

[1]) Hantzsch, Zeitschr. für anorgan. Chem. 30, 289.

[2]) Relativ am geringsten sind diese chemischen Veränderungen bei den Aminosäuren. Aber gerade dann erzeugen diese schon an sich minimal leitenden Stoffe sowohl sehr schwach positive Kationen als auch sehr schwach negative Anionen, was von Bredig und Winkelblech, die diese Verhältnisse eingehend untersucht haben (Zeitschr. für physikal. Chem. 36, 546), selbst hervorgehoben wird. Solche Verhältnisse kommen natürlich für die Diazosalze nicht in Betracht.

Auf die nur erst bei der Correctur bekannt gewordene neueste Arbeit J. Walker's über amphotere Elektrolyte (Proc. Roy. Soc. 73, 155 und Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 187) kann hier nur verwiesen werden.

tyte bei der Anionenbildung constitutiv umgewandelt und zwar isomerisirt; die Normaldiazotate sind also Syndiazokörper.

Betont werden muss übrigens, dass ausser dem einzigen, von Bamberger discutirten Grunde noch vier andere gewichtige Thatsachen mit der Diazoniumformel der Normaldiazotate unvereinbar sind: Erstens die abnorme Hydrolyse der Normaldiazotate [1]), aus der hervorgeht, dass von den primären hydrolytischen Spaltproducten der Normaldiazotate ($C_6H_5.N_2.ONa + HOH \rightarrow Na.OH + C_6H_5N_2OH$) das »Normaldiazohydrat« wieder einen Elektrolyten liefert, der nur durch intramolekulare Umlagerung (in Diazoniumhydrat) entstanden sein kann; zweitens die Umlagerung aller echten Ammoniumhydrate mit Doppelbildung am Ammoniumstickstoff in »Pseudoammoniumbasen« unter dem Einflusse von Alkalien, woraus folgt, dass auch Diazoniumhydrat durch Alkali analog erst zu »Pseudodiazoniumhydrat«-, d. i. zu Syndiazohydrat umgelagert wird und nur als solches Alkalisalze bildet [2]); drittens das chemisch wesentlich gleichartige Verhalten von Normal- und Iso-Diazotaten (bei der Reduction zu Hydrazinen [3]), bei der Oxydation zu Phenylnitraminen [4]) und bei der Acylirung zu acylirten Säureaniliden [5]); viertens die Existenz der normalen Diazocyanide und Diazosulfonate, welche keine Diazonium-, sondern nur Syndiazo-Verbindungen sein können, und die somit für die ihnen ganz analogen, normalen Diazotate ebenfalls nicht die Diazonium-, sondern die Syndiazo-Formel verlangen.

Es sei hiermit nur constatirt, dass Hr. Bamberger alle diese mit seiner Auffassung unvereinbaren Thatsachen niemals einer Beachtung gewürdigt hat.

Bei dieser Gelegenheit sind auch noch zwei andere Angaben über Diazokörper richtig zu stellen. In der neuesten (sechsten) Auflage seiner »Praxis des organischen Chemikers« führt Gattermann (auf Seite 201) die Diazoniumformel der Normaldiazotate als gleichberechtigt mit der Synformel sogar an erster Stelle an, obgleich diese Formel beim Erscheinen dieses Buches von Bamberger selbst ausdrücklich aufgegeben worden war. Sodann sollen nach den Angaben im Jahrbuch der Chemie 1902, S. 153 die »Resultate von H. Euler [6]) über die Spaltung der Diazoniumsalze nicht für die Syndiazohypothese von Hantzsch sprechen«. Auch dies ist zu berichtigen. In dieser Arbeit wird zunächst gezeigt — worin ich Hrn. Euler übrigens

---

[1]) Hantzsch und Davidson, diese Berichte 31, 1612 [1898].

[2]) Hantzsch und Kalb, diese Berichte 32, 3190 [1899], sowie Hantzsch und Osswald, diese Berichte 33, 278 [1900].

[3]) Diese Berichte 30, 339 [1897].

[4]) Diese Berichte 32, 1720 [1899].

[5]) Diese Berichte 30, 621 [1897].

[6]) Ann. d. Chem. 325, 292.

völlig beipflichte — dass sich die Diazoniumsalze in saurer Lösung durch Wasser als solche zersetzen, ohne dass, wie ich früher annahm, in dieser sauren Lösung vorher ein spontan sich zersetzendes Syndiazohydrat entsteht. Allein mit der »Syndiazohypothese«, die auf der Existenz und dem Verhalten der in alkalischer Lösung gebildeten normalen Diazotate, Diazosulfonate und Diazocyanide basirt ist, hat der Zerfall der Diazoniumsalze nicht das geringste zu thun. Nach Hrn. Euler (l. c., S. 300) soll es allerdings auch mit meiner Auffassung nicht recht vereinbar sein, dass einerseits Syndiazohydrate und Syndiazohaloïde äusserst unbeständig und nur indirect nachweisbar sind, andererseits Syndiazocyanide viel stabiler und im freien Zustand isolirbar sind; denn nach Euler's Ansicht sollten sich die normalen Diazocyanide, gerade weil in ihnen die Synform viel begünstigter sei als in den Diazohaloïden, umgekehrt viel rascher zersetzen. Hierbei ist aber der gewaltige chemische Unterschied zwischen Cyan und Halogen ausser Acht gelassen worden. Bekanntlich haftet das Cyan am Stickstoff sehr fest, das Halogen äusserst locker, wie denn Cyanamid $H_2N.CN$ sehr beständig, dagegen die analoge Halogenverbindung $H_2N.Cl$ wegen ihrer Unbeständigkeit garnicht isolirbar und jedenfalls wie alle Chlorstickstoffe explosiv ist. Dieser specifische Unterschied zwischen CN und Cl erklärt es vollständig, dass Syndiazocyanide Ar.N:N.CN viel stabiler sind als Syndiazohaloïde Ar.N:N.(Cl, Br, J), sodass auch dieses Verhalten mit der Syndiazohypothese nicht nach Euler im Widerspruch steht, sondern vollkommen mit ihr harmonirt.

---

165. Franz Kunckell und Karl Arthur Stahel: Ueber das Isoamenyl-Benzol und -Toluol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Rostock.]
(Eingegangen am 15. März 1904.)

Schramm[1]) erhielt durch die Einwirkung von Brom (1 Mol.) auf Isoamylbenzol, welches auf 150—155° erhitzt wurde, unter Bildung des Dibromamenylbenzols und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure das Isoamenylbenzol, $C_6H_5:CH:CH.CH(CH_3)_2$, als eine farblose, bei 200.5—201.5° siedende Flüssigkeit. Nach dem, von dem Ersteren von uns angegebenem Verfahren[2]) gelangten wir auf folgende Weise leicht zu demselben ungesättigten Kohlenwasserstoff.

---

[1]) Ann. d. Chem. 218, 393.
[2]) Diese Berichte 36, 771, 774, 2235 [1903].

Zuerst stellten wir das α-Bromisobutyl-phenyl-keton, $C_6H_5.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$, durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von α-Bromisovalerylbromid, Benzol und Schwefelkohlenstoff her. Das Keton krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen. Schmp. 47°. Durch 15-stündiges Erhitzen von 13 g Keton mit 15 g Phosphorpentachlorid auf 135° entstand eine rothbraune Masse, die mit Wasser gut durchgeschüttelt wurde. Das sich am Boden ansammelnde Oel wurde dann mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium der Aether abdestillirt. Bei 10 mm Druck und 125—129° destillirte eine beinahe wasserhelle, ölige Flüssigkeit über. Um dieses Product vollkommen rein zu erhalten, muss man die Vacuumdestillation 2—3 Mal wiederholen, denn nach einmaliger Destillation ergab die Analyse einen zu hohen Halogengehalt. Das α-Chlor-β-brom-isoamenyl-Benzol, $C_6H_5.CCl:CBr.CH(CH_3)_2$, hat das spec. Gewicht 1.28 bei 15° und ist bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar.

Analyse des nur einmal destillirten Productes.

0.3348 g Sbst.: 0.4420 g AgCl + AgBr.

$C_{11}H_{12}ClBr$. Ber. Cl + Br 44.5. Gef. Cl + Br 46.0.

Zur Darstellung des Isoamenylbenzols wurden 10 g der Chlorbromverbindung in ungefähr 75 g Aether gelöst und annähernd 15 g metallisches Natrium (in Drahtform) zugegeben. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade überzog sich das Natrium mit einer braunen Schicht, und die ätherische Lösung färbte sich rothbraun. Nach 4-stündigem Erwärmen wurde abfiltrirt und der Aether verdunstet. Der Rückstand siedete zum grössten Theil unter 11 mm Druck zwischen 94—105° als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck erhielten wir zwischen 201—202° das gewünschte Isoamenylbenzol, $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3)_2$.

$d_4^{14} = 0.887$; $n_D = 1.5251$ bei 20°.

Der Kohlenwasserstoff addirt leicht ein Molekül Brom und geht in das schon von Schramm dargestellte Dibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CH(CH_3)_2$, über. Wir fanden für dieses Bromid den Schmp. 128°, wie er auch von Schramm[1]) angegeben ist.

p-Isoamenyl-toluol, $CH_3.C_6H_4.CH:CH.CH(CH_3)_2$.

Als Ausgangsmaterial für diesen Kohlenwasserstoff diente das α-Bromisobutyl-p-tolylketon, $CH_3.C_6H_4.CO.CHBr.CH(CH_3)_2$, welches nach der Friedel-Crafts'schen Synthese aus 50 g α-Bromisovalerylbromid, 30 g Toluol, 30 g Schwefelkohlenstoff und 30 g Aluminium-

[1]) Ann. d. Chem. 218, 394.

chlorid hergestellt wurde. Das Keton krystallisirt aus Alkohol in Blättchen die bei 57° schmelzen. Es löst sich sowohl in Alkohol, als auch Aether und Chloroform leicht und reizt wie alle derartigen Substanzen die Schleimhäute stark.

0.3243 g Sbst.: 0.2423 g AgBr.

$C_{12}H_{15}OBr$. Ber. Br 31.42. Gef. Br 31.7.

Nachdem das Keton 6 Stunden mit Phosphorpentachlorid, in den oben angegebenen Mengen, auf 135° erhitzt war (im Oelbade) wurde die Reactionsmasse mit Wasser tüchtig durchgeschüttelt und darauf mit Aether extrahirt. Durch längeres Kochen der braunen ätherischen Lösung wurde keine Entfärbung erzielt. Die von Aether befreite Masse wurde im Vacuum destillirt. Bei 20—25 mm Druck und 155—168° ging eine gelbgefärbte Flüssigkeit über. Bei einer zweiten Destillation erhielten wir den Sdp. 130—140° bei 16 mm Druck. Das α-Chlor-β-bromisoamenyl-Toluol bildet ein blassgelbes Oel und hat das spec. Gew. 1.303 bei 18°. Bei längerem Aufbewahren färbt es sich grünlich.

0.2436 g Sbst.: 0.3098 g AgCl + AgBr.

$C_{12}H_{14}ClBr$. Ber. Cl + Br 42.2. Gef. Cl + Br 44.3.

Auch diese Analyse giebt den Halogengehalt des ersten Destillates an. Das dritte Destillat lieferte stimmende Analysen. Zur Weiterverarbeitung, d. h. zur Darstellung des Isoamenyltoluols, gebraucht man nicht absolut reines Chlorbromamenyltoluol, sondern ein noch einige Procent überschüssiges Halogen enthaltendes Derivat liefert sehr gute Ausbeute.

Durch längeres Behandeln vorstehender Substanz mit metallischem Natrium gelangten wir zu dem bei 221—222° siedendem *p*-Isoamenyl-toluol, $CH_3.C_6H_4CH:CH.CH(CH_3)_2$. Dieser Kohlenwasserstoff ist farblos, stark lichtbrechend und hat einen angenehm aromatischen Geruch. Unter 10—11 mm Druck siedet der Körper bei 106—107°; d_4^{18} 0.885; n_D 1.5316 bei 20°.

0.1562 g Sbst.: 0.5172 g CO_2, 0.1361 g H_2O.

$C_{12}H_{16}$. Ber. C 90.0, H 10.0.
Gef. » 90.3, » 9.7.

Das α-β-Dibromisoamyl-toluol, $CH_3.C_6H_4.CHBr.CHBr.CH(CH_3)_2$, bildet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung von Isoamenyltoluol mit Brom. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine krystallinische, rothgelbe Substanz. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt das Dibromid bei 85°. Weisse Blättchen.

0.1523 g Sbst.: 0.1786 g AgBr.

$C_{12}H_{16}Br_2$. Ber. Br 50.0. Gef. Br 49.9.

Auch ein α,β-Dijodisoamyl-toluol, $CH_3.C_6H_4.CHJ.CHJ.CH(CH_3)_2$, bildet sich leicht. Zur Anlagerung des Jods muss man den ungesättigten Kohlenwasserstoff mit Jod im Ueberschuss in ätherischer Lösung einige Stunden auf 100° erhitzen. Durch Schütteln mit wässriger Thiosulfatlösung entfernt man das freie Jod. Das Dijodid krystallisirt aus Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen[1]. Schmp. 106—107°.

$C_{12}H_{16}J_2$. Ber. J 61.3. Gef. J 61.6.

Rostock, den 13. März 1903.

---

166. G. Schroeter: β-Methyl-zimmtsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. März 1904.)

o-Nitro-β-Phenylglutarsäure, $NO_2[2].C_6H_4[1].CH<^{CH_2.COOH}_{CH_2.COOH}$, wird durch Behandlung mit Schwefelammonium in eine isomere Säure umgewandelt. Für diese von H. Meerwein und mir aufgefundene Isomerie (vgl. diese Berichte 36, 2670 [1903]) habe ich bisher keinen befriedigenden Formelausdruck finden können. Ich suchte daher nach analogen Isomerien, die zur Aufklärung der vorliegenden Verhältnisse geeignet wären. Ich habe mich zu dieser Untersuchung mit Hrn. cand. chem. Friedrich Wülfing verbunden.

Es lag nahe, hierfür die in der Seitenkette alkylierten β-Phenylglutarsäuren heranzuziehen. In der Literatur findet sich β-Phenyl-α-methylglutarsäure, $C_6H_5.CH<^{CH_2.COOH}_{CH(CH_3).COOH}$, beschrieben[2]), welche aus dem Condensationsproducte von Zimmtsäureester mit Cyanessigsäureester durch Methyliren, Verseifen und CO_2-Abspaltung erhalten wurde. Mehr Interesse hätte für uns zunächst eine β-Phenyl-β-methylglutarsäure, $C_6H_5.C(CH_3)<^{CH_2.COOH}_{CH_2.COOH}$, gehabt, bei welcher das H-Atom der tertiären CH-Gruppe der β-Phenylglutarsäure ersetzt ist; aus der Untersuchung einer solchen Säure ist nämlich eine Entscheidung zu erwarten, ob dieses tertiäre H-Atom bei der Isomerie der *o*-Nitro- und Iso-*o*-Nitro-Phenylglutarsäure eine Rolle spielt.

---

[1]) Diese Berichte 36, 2236 [1903] ist aus Versehen für das 1.2-Dimethyl-4-Propenyl-Benzol der Sdp. 165—168° bei 16 mm Druck angegeben. Es muss heissen 110—112° bei 16 mm. Kunckell.

[2]) Carter u. Cawrence, Proceeding chem. Soc. 16, 179.

Zur Darstellung einer solchen Säure erschien uns Acetophenon als das geeignete Ausgangsmaterial, aus welchem durch Condensation mit 2 Mol. Acetessigester, Malonsäureester oder Cyanessigsäureester die Bildung eines Aufbauproductes zu erwarten war, das bei geeigneter Spaltung zur β-Phenylmethylglutarsäure führen musste. Nach einer Mittheilung von Stobbe[1]) war freilich von Condensationsversuchen zwischen Ketonen, wie Acetophenon, und Malonsäureester wenig zu erwarten. Dagegen hat Komppa[2]) aus Aceton und Cyanessigsäureester: Isopropylidencyanessigsäureester und Isopropylidenbiscyanessigsäureester, sowie durch Verseifung etc. des Letzteren β-Dimethylglutarsäure erhalten, und Guareschi[3]) führt ein Condensationsproduct von Acetophenon, Cyanessigsäureester und Ammoniak an, das er für β,β-Phenylmethyl-α,α_1-dicyanglutarimid hält. Allein diese letztere Substanz wird anscheinend nur in schlechter Ausbeute erhalten und ist deshalb als Material für eine weitschichtige Untersuchung ungeeignet.

Wir suchten daher zunächst nach einer Methode zur Darstellung von β-Methylzimmtsäure, von der aus wir durch weitere Condensation zum Ziel zu gelangen hofften. Diese β-Methylzimmtsäure besitzt zudem insofern ein allgemeineres Interesse, als sie die bisher noch unbekannte Grundsubstanz der β-Methylcumarine, $Ar\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH \\ O \text{———} CO\end{smallmatrix}$, und der β-Methylcarbostyrile oder Lepidone, $Ar\langle\begin{smallmatrix}C(CH_3):CH \\ NH \text{———} CO\end{smallmatrix}$, ist, die aus Phenolen und Anilinen durch Condensation mit Acetessigester bekanntlich leicht darstellbar sind. Durch Spaltung und Umwandlung aus diesen Methyl-Cumarinen und -Carbostyrilen die β-Methylzimmtsäure zu gewinnen, schien nicht sehr aussichtsvoll, da die heterocyclischen Ringe dieser Substanzen sehr schwer aufspaltbar sind. Einige Versuche nach dieser Richtung sind denn auch negativ verlaufen.

Wir kehrten deshalb zum Acetophenon zurück und gelangten schliesslich auf dem durch die Arbeiten von Reformatsky und seinen Schülern, von Wallach[4]), Zelinsky[5]) u. A. vorgezeichneten Wege zum Ziel, nämlich durch Condensation von Acetophenon und Halogenessigsäureestern mittelst Zink oder Magnesium. Beide Metalle bewirken sowohl bei Chlor- als bei Brom- und Jod-Essigsäureester in gewissem Betrage die Vereinigung mit dem Acetophenon; die bei weitem beste Ausbeute aber ergiebt nach unseren bisherigen Versuchen Jodessigester und Magnesium in Benzollösung. Wir haben

[1]) Diese Berichte 32, 1958 [1899].
[2]) Diese Berichte 33, 3530 [1900].
[3]) Chem. Centralbl. 1901 I, 581.
[4]) Ann. d. Chem. 314, 151.
[5]) Diese Berichte 35, 2140 [1902].

daher diesen Modus der Reaction in grösserem Maassstab ausgearbeitet.

Trägt man in eine Lösung von 90 g Jodessigsäureester und 50 g Acetophenon in 200 ccm Benzol Magnesiumschnitzel ein und erwärmt kurze Zeit, so beginnt alsbald die Reaction unter Aufsieden des Benzols, die nun nach Entfernung der Wärmequelle durch allmähliches Eintragen von Magnesium (im Ganzen 10—11 g) im Gange erhalten wird; zum Schluss erwärmt man wieder ca. ¾ Stunden. Die klare, durch Jodausscheidung dunkel gefärbte Lösung wird mit verdünnter, eiskalter Schwefelsäure unter Zusatz von schwefliger Säure zur Zersetzung der Metallverbindung und Entfernung des Jods und alsdann mit verdünnter Sodalösung mehrere Minuten kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abtreiben des Benzols hinterbleibt ein braun gefärbtes Oel, das unter 15 mm Druck fractionirt wird. Bei der Destillation ist deutlich Wasserabspaltung zu bemerken, und man erhält ca. 55 g einer Fraction 130—155°; unveränderter Jodessigsäureester und Acetophenon bilden den geringen Vorlauf, im Destillationskolben bleibt eine theerige Masse, die etwas Dypnon und andere Condensationsproducte zu enthalten scheint. Wir haben uns vergeblich bemüht, aus der Hauptfraction 130—155° (15 mm Druck) durch weiteres Fractioniren ein analysenreines Product zu erhalten. Zwar lässt sich aus dem nach Entfernung der letzten Jodreste vollkommen farblosen Oel eine recht constant zwischen 133—135° (9 mm Druck) siedende Fraction abscheiden, doch war der Kohlenstoffgehalt noch um ca. 1.5 pCt. zu niedrig gegenüber der Theorie. Indessen ist nicht daran zu zweifeln, dass schon der grösste Theil der Rohfraction aus β-Methylzimmtsäureäthylester besteht, der sich entsprechend den Gleichungen 1 und 2 gebildet hat:

$$1.\quad C_6H_5.CO.CH_3 + JMg.CH_2.CO_2C_2H_5 = C_6H_5.C(CH_3)<^{OMgJ}_{CH_2.CO_2C_2H_5}.$$

$$2.\quad C_6H_5.C(CH_3)<^{OH}_{CH_2.CO_2C_2H_5} = C_6H_5.C(CH_3):CH.CO_2C_2H_5 + H_2O.$$

Verseift man nämlich den Rohester oder seine Fractionen mit alkoholisch wässriger Natronlauge, so wird durch Fällen mit Salzsäure eine Rohsäure erhalten, für welche Schwefelkohlenstoff ein vorzügliches Reinigungsmittel ist. Man erhält schon nach einmaliger Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff vollkommen reine β-Methylzimmtsäure in stark glänzenden, breiten Nadeln, die der Zimmtsäure sehr ähnlich sehen. Die Beimengungen der Rohsäure — ca. 20—25 pCt. — sind in den letzten Mutterlaugen enthalten und hinterbleiben nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffes als halbfestes, unter

vermindertem Druck destillirbares Oel von styrolähnlichem Geruch, das nur theilweise in Soda löslich ist und später näher untersucht werden soll.

Die β-Methylzimmtsäure oder β-Phenyl-crotonsäure, $C_6H_5.C(CH_3):CH.COOH$[1]), schmilzt constant zwischen 97—98.8° und destillirt unter 11 mm Druck zwischen 166—168° ohne Rückstand; sie löst sich sehr schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in eiskaltem Schwefelkohlenstoff und in Petroläther. Sie addirt Brom in Schwefelkohlenstofflösung ungefähr ebenso schnell wie Zimmtsäure und entfärbt alsbald Permanganatlösung. Die Lösung ihres Natriumsalzes gibt Fällungen mit Silber-, Blei-, Kupfer- und Quecksilber-Salzen.

0.1945 g Sbst.: 0.5290 g CO_2, 0.1080 g H_2O.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.07, H 6.17.
Gef. » 74.18, » 6.17.

Die Analyse des Silbersalzes ergab:

0.2740 g Sbst.: 0.1100 g Ag.

$C_{10}H_9O_2Ag$. Ber. Ag 40.15. Gef. Ag 40.15.

Hr. Wülfing untersucht zunächst die Nitrirungsproducte der Säure und deren Umwandlungen und stellt Versuche zur Condensation des reinen β-Methylzimmtsäureesters mit Acetessigester, Malonester und Cyanessigsäureester an.

[1]) Die Entscheidung zwischen dieser und der allerdings unwahrscheinlichen Formel $CH_2:C(C_6H_5).CH_2.COOH$ wird das Studium des Dibromids ergeben. — Uebrigens glaubt Tiffeneau einer ganz kurzen Notiz (Compt. rend. 135, 1348) zu Folge, aus α-Methyl-ω bromstyrol, $C_6H_5.C(CH_3):CHBr$, mit Magnesium und Kohlensäure die beiden stereoisomeren β-Methylzimmtsäuren, Schmp. 80° und 130°, erhalten zu haben. Wir bemerken hierzu, dass unsere Säure nicht etwa ein Gemisch zweier Stereoisomeren sein kann. Sie ändert ihren Schmelzpunkt bei mehrfachem Umkrystallisiren nicht, und auch die Krystallform ist einheitlich.

167. H. v. Soden und W. Treff: Ueber einige neue, im Rosenöl vorkommende Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März 1904).

Im Nachstehenden bringen wir eine kurze Mittheilung über einige neue Bestandtheile des Rosenöls. Ueber die Einzelheiten der Arbeit, welche im Anschluss an frühere[1]), ebenfalls im Laboratorium von Heine & Co., Leipzig, gemachte Untersuchungen erfolgte, soll später berichtet werden.

1. Nerol, $C_{10}H_{18}O$.

Dieser vor einiger Zeit im Neroli-[2]) und Petitgrain-Oel[3]) aufgefundene Terpenalkohol von angenehmem Rosengeruch ist zu etwa 5—10 pCt. im Rosenöl enthalten. Das isolirte Rosen-Nerol hat die von uns kürzlich[4]) für reines, aus Petitgrainöl dargestelltes Nerol angegebenen Eigenschaften.

$C_{10}H_{18}O$. Ber. C 77.85, H 11.77.
Gef. » 77.76, » 11.81.

Spec.-Gew. bei 15° 0.8814; Sdp. bei 736 mm Druck 224—225°; Sdp. bei 25 mm Druck 125°. Addirt 4 Atome Brom. — Diphenylurethan: Schmp. 52—53°.

Der Alkohol drehte in Folge einer sehr geringen Verunreinigung (Citronellol?) einige Minuten nach links, ist aber unseres Erachtens inactiv.

Für das Zustandekommen des Rosenaromas ist das Nerol von Bedeutung. Fügt man einem künstlich hergestellten Gemisch der bekannten, geruchlich wichtigsten Alkohole des Rosenöles, Geraniol und Citronellol, etwas Nerol zu, so bekommt die Mischung einen wesentlich rosenähnlicheren Geruch, der nur wenig von dem der primären Rosenalkohole, die aus Rosenöl mittels Phtalsäureanhydrid isolirt werden können, abweicht.

Nach Tiemann und Schmidt[5]) soll das Rosenöl ca. 80 pCt. Alkohole enthalten und zwar 60 pCt. Geraniol und 20 pCt. Citronellol. Diese Angaben sind dahin zu berichtigen, dass in obigen 60 pCt. Geraniol das damals noch unbekannte Nerol mit enthalten ist.

2. Eugenol.

Das aus Rosenöl in sehr geringen Mengen (ca. 1 pCt.) erhaltene Phenol war weder im Geruch noch in seinen Eigenschaften vom ge-

[1]) H. v. Soden und W. Rojahn, diese Berichte 34, 2803 [1901].
[2]) A. Hesse und O. Zeitschel, Journ. für prakt. Chem. 66, 481 [1903].
[3]) H. v. Soden und O. Zeitschel, diese Berichte 36, 265 [1903].
[4]) Chem. Zeitung 27, 897 [1903]. [5]) Diese Berichte 29, 922 [1899].

wöhnlichen Nelken-Eugenol zu unterscheiden: Spec.-Gew. bei 15° 1.071; Sdp. bei 750 mm Druck 252.5—253°; Sdp. bei 5 mm Druck 109—110°. — **Benzoat.** Grosse, farblose Prismen vom Schmp. 69—70°.

3. **Sesquiterpenalkohol**, $C_{15}H_{26}O$.

Beim wiederholten Durchfractioniren der primären Alkohole des Rosenöls (mittels Phtalsäureanhydrid in benzolischer Lösung isolirt) im Vacuum, erhält man einen wahrscheinlich aliphatischen, primären Sesquiterpenalkohol, der mit dem im Cassieblüthenöl aufgefundenen »**Farnesol**«[1]) grosse Aehnlichkeit besitzt oder sogar identisch ist.

$C_{15}H_{26}O$. Ber. C 81.01, H 11.79.
Gef. » 80.69, » 11.75.

Spec.-Gew. bei 15° 0.894; opt. Drehung ± 0°; Sdp. bei 4 mm Druck 149°.

Der Alkohol bildet ein ziemlich dünnflüssiges, farbloses Oel, welches einen schwachen, blumigen, etwas an Cedernholzöl erinnernden Geruch besitzt und sehr leicht verharzt. Er addirt 6 Atome Brom und hat demnach 3 doppelte Bindungen. Das Rosenöl enthält ca. 1 pCt. Sesquiterpenalkohol.

Leipzig, den 14. März 1904. Labor. von Heine & Co., Leipzig

---

168. Wilhelm Biltz: Ueber die gegenseitige Beeinflussung colloïdal gelöster Stoffe[2]).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. März 1904.)

Graham theilte bereits in seiner ersten Abhandlung über Colloïde mit, dass einige colloïdale Lösungen durch andere Colloïde ausgefällt werden. In neuerer Zeit fanden **Picton** und **Lindner**[3]) bei der Untersuchung von Mischungen einiger colloïdaler Farbstofflösungen Aehnliches; sie machten dabei die bemerkenswerthe Beobachtung, dass

[1]) D. R.-P. No. 149603.

[2]) Einiges aus der vorliegenden Abhandlung ist bereits in meiner Habilitationsschrift (1903), auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Cassel 1903, und in den Nachrichten der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt worden. Vergl. daselbst Sitzung vom 23. Januar 1904 und Sitzung vom 5. März 1904.

Meine Arbeiten berühren sich in einigen Punkten mit denen der HHrn. Henri, Lalou, Mayer und Stodel, wie aus deren soeben erschienenen kurzen Mittheilungen (études sur les colloïdes; Extrait des Comptes rendus des séances de la Société de Biologie 1904) zu ersehen ist.

[3]) Journ. chem. Soc. 71, 572 [1897].

besonders solche Colloïde sich auszufällen vermögen, welche unvermischt innerhalb ihrer Lösungen unter dem Einflusse des elektrischen Stromes nach entgegengesetzten Richtungen wandern. Lottermoser[1]) konnte diesen Befund an einer Reihe von Colloïden bestätigen. Seine Bemühungen, die quantitative Zusammensetzung der dabei gebildeten, aus beiden Colloïden gemischten Hydrogele zu ermitteln, scheiterten an der Schwierigkeit, welche eine einwandsfreie Isolirung der Hydrogele machte. Im Gegensatze zu den Erfahrungen dieser Autoren stehen Beobachtungen von Spring[2]), auf Grund deren er den Angaben von Picton und Linder keine Bedeutung beilegen zu dürfen glaubt. Zur Aufklärung des vorliegenden Problems habe ich einige weitere Versuche angestellt, welche im Folgenden mitgetheilt werden; wie im voraus bemerkt werden kann, haben sich dabei Resultate ergeben, durch welche sich der erwähnte Widerspruch leicht aufklärt.

I. Darstellung der colloïdalen Lösungen.

Es wurden colloïdale Lösungen der folgenden Stoffe verwendet: Gold, Platin, Selen, Cadmiumsulfid, Antimonsulfid, Arsensulfid, Kieselsäure, Zinnsäure, Molybdänblau, Wolframblau, Vanadinpentoxyd, Eisenhydroxyd, Aluminiumhydroxyd, Chromhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd, Cerihydroxyd. Als gemeinsame Charakteristica dieser Lösungen, welche die Bezeichnung »colloïdale Lösungen« gestatten, können der Mangel an Diffusionsvermögen gegen Pergament, die Empfindlichkeit gegen Elektrolytzusatz und die Eigenschaft der Theilchen, unter dem Einflusse des elektrischen Stromes zu wandern, angesehen werden. In der Eigenart der Lösungen bestehen gewisse Unterschiede; z. B. wird aus der Lösung durch Eindampfen gewonnenes Molybdänblau von Wasser klar wieder gelöst; für ausgeschiedenes Gold gilt dies nicht. Die Lösung von Molybdänblau ist sehr gleichmässig und lässt, unter dem Ultramikroskop von Siedentopf und Zsigmondy betrachtet, keine Einzeltheilchen erkennen, wohingegen die Goldlösung bekanntlich ultramikroskopisch »aufgelöst« werden kann. Nach diesen Kriterien würde man geneigt sein, die Goldlösung mehr den Suspensionen, die Molybdänblaulösung mehr gewissen reversibeln, organischen Colloïden zuzurechnen. Für das Folgende ist es zunächst nicht nöthig, in dieser Weise zu trennen.

Colloïdales Platin wurde nach der Bredig'schen Methode durch elektrische Zerstäubung von Platindrähten unter Wasser bereitet.

Die Goldlösungen wurden nach der schönen Vorschrift von Zsigmondy[3]) durch Reduction schwach alkalischer Goldchloridlösungen mit Form-

[1]) Lottermoser, anorg. Colloïde, Ahrens'sche Sammlung [1901], S. 76.

[2]) Bull. de l'acad. roy. Belg. 1900, 483.

[3]) Zeitschr. für analyt. Chem. 40, 697 [1901].

aldehyd hergestellt. Bei meinen recht zahlreichen Versuchen mit dieser Lösung konnte ich bestätigen, dass die von dem Autor für die Darstellung angegebenen Vorsichtsmaassregeln ganz unerlässlich sind, dass es besonders darauf ankommt, in möglichst reiner Luft zu arbeiten, und dass man im allgemeinen um so schönere Lösungen erhält, je schneller die Reaction beginnt; man wird deshalb das Erhitzen der Goldchloridlösungen erst während des Eintragens von Reductionsmittel unterbrechen, sodass unmittelbar nach Beendigung dieser Operation bereits schwache Rothfärbung der Flüssigkeit eintritt, die alsbald der charakteristischen, hochrothen Farbe der Goldlösung Platz macht. Die Lösungen wurden durch Dialyse gereinigt und eventuell durch Eindampfen concentrirt.

Colloïdales Selen wurde nach den Angaben von Schulze[1]) durch vorsichtige Reduction einer wässrigen Selendioxydlösung mit Schwefeldioxyd gewonnen. Man erhält bei Verwendung etwa 5-proc. Lösungen von Selendioxyd tiefrothe, im durchfallenden Lichte durchsichtige Flüssigkeiten.

Zur Bereitung von colloïdalem Cadmiumsulfid wurde nach der Methode von Prost[2]) gearbeitet. Die Lösung erscheint homogen, goldgelb und im durchfallenden Lichte klar.

Antimonsulfid erhält man in einer im auffallenden, wie durchfallenden Lichte klaren Lösung, wenn man in 200 ccm Schwefelwasserstoffwasser 200 ccm 1-proc. Brechweinsteinlösung eintropfen lässt und durch das entstehende Gemisch einen langsamen Schwefelwasserstoffstrom leitet. Durch Hindurchleiten von Wasserstoff kann die Lösung von Schwefelwasserstoff, durch Dialyse von Elektrolyt befreit werden.

Zur Darstellung von colloïdalem Arsensulfid bediente ich mich der Vorschrift von Freundlich[3]). Die Lösungen erscheinen im auffallenden Lichte ganz schwach getrübt.

Colloïdale Kieselsäure wurde in zwei Präparaten untersucht, von denen das eine aus technischer Wasserglaslösung nach Graham und das andere durch Dialyse einer etwa $^1/_5$-*n*. Lösung von Siliciumtetrachlorid in Wasser bereitet war.

Colloïdale Zinnsäure wurde durch Eingiessen einer Lösung von 5 ccm Zinntetrachlorid in 150—200 ccm Wasser in 1 L sehr verdünnter Ammoniakflüssigkeit hergestellt. Die dialysirte Lösung ist wasserklar[4]).

Zur Darstellung von colloïdalem Molybdänoxyd, Mo_3O_8, (Molybdänblau) existiren verschiedene Vorschriften. Bequem und billig ist es, in folgender Weise zu arbeiten[5]): Etwa 15 g Ammoniummolybdat werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit reichlich soviel verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wie zum Freimachen der Molybdänsäure nöthig ist. Leitet man in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom, so färbt sich die Lösung tiefdunkelblau; man setzt die Reduction fort, bis die Flüssig-

[1]) Journ. für prakt. Chem. (N. F.) 32, 396 [1885].

[2]) Bull. de l'acad. d. sc. de Bruxelles [3] 14, 312.

[3]) Zeitschr. für phys. Chem. 44, 129 [1903].

[4]) E. A. Schneider, Zeitschr. für anorgan. Chem. 5, 82 [1894].

[5]) Ueber die Bereitung und die Eigenschaften von Molybdänblau als Farbstoff werde ich demnächst gemeinsam mit Hrn. Kurt Utescher berichten.

keit stark nach Schwefelwasserstoff riecht und unterwirft die resultirende Lösung einer mehrtägigen Dialyse, bis das Aussenwasser schwefelsäurefrei und nahezu farblos ist. Durch Eindampfen kann man das Colloïd in fester, leicht löslicher Form gewinnen.

Wolframblau, ein seiner Natur nach noch nicht aufgeklärter Körper, wird nach Scheibler[1]) aus Metawolframsäure dargestellt. Die tiefblaue Lösung giebt bei der Dialyse beträchtliche Mengen eines blauen Körpers ab. Die resultirende Lösung unterscheidet sich durch ihre tiefhimmelblaue Farbe von der mehr schieferblau getönten Molybdänblaulösung.

Die in der Literatur angegebenen[2]) umständlichen Methoden zur Bereitung colloïdalen Vanadinpentoxyds habe ich nicht mit Erfolg verwenden können. Dagegen gelingt es leicht, derartige Flüssigkeiten zu erhalten, wenn man Ammoniumvanadat mit verdünnter Salzsäure verreibt, wobei Vanadinpentoxyd als rothbraunes Pulver zurückbleibt. Beim Auswaschen des abfiltrirten Pulvers mit kaltem Wasser tritt ein Punkt ein, bei welchem das Waschwasser beginnt, gefärbt durchzulaufen. Bringt man den Filterinhalt nun in reines Wasser, so löst er sich vollständig zu einer klaren, kräftig rothgelb gefärbten Flüssigkeit auf, die ohne weiteres verwendet werden kann.

Für die Darstellung der colloïdalen Hydroxyde benutzte ich das von mir früher[3]) angegebene Verfahren — Dialyse der betreffenden Nitrate — mit bestem Erfolge. Zu bemerken ist, dass Chromnitrat-Lösungen sich bei der Dialyse so stark verdünnen, dass man nur Lösungen mit sehr geringem Chromgehalt bekommt. Durch Eindampfen können diese Lösungen concentrirt werden; meistens spaltet sich dabei durch weitergehende Hydrolyse noch etwas Salpetersäure ab, die durch nochmalige Dialyse entfernt werden muss. Aluminiumhydroxyd wurde, da die Nitratmethode gar zu schlechte Ausbeuten liefert, nach Graham aus Lösungen frisch gefällten Aluminiumhydroxyds in Aluminiumchlorid dargestellt.

II. Ueberführungsversuche.

Die Art der Ueberführung konnte, abgesehen von einem einzigen Fall — Kieselsäure — durch qualitative Versuche ermittelt werden. Die Versuche wurden in einem einfachen Ueberführungsapparate vorgenommen, der aus einem 1.5 cm weiten U-förmig gebogenen Rohre von 34 cm Gesammtlänge bestand; es wurde mit Platinelektroden und dem Lichtstrom des hiesigen Instituts (110 Volt) gearbeitet. Da die Lösungen von Elektrolyt möglichst befreit waren, war die transportirte Strommenge im allgemeinen äusserst gering; die geringfügige Elektrolyse des Wassers verursachte nur in wenigen Fällen Nebenerscheinungen durch Reduction oder Oxydation der gelösten Colloïde. Die Versuchsresultate werden im Folgenden tabellarisch mitgetheilt. In Tabelle 1 sind diejenigen Colloïde aufgeführt, welche an die Anode wandern, welche also gegen Wasser negativ geladen sind, in Tabelle 2 die entgegengesetzt geladenen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 83, 313 [1861].
[2]) Dammer, III, 706. [3]) Diese Berichte 35, 4431 [1902].

Tabelle 1. Ueberführung negativer Hydrosole.

Präparat	Versuchsdauer	Beobachtete Erscheinungen am — Pol	Beobachtete Erscheinungen am + Pol
Platin	15 Min.	Farblose, schmale Schicht	Etwas dunklere Tönung als in der Hauptmenge
	60 »	Der Kathodenraum des Ueberführungsrohres wasserklar	An der Elektrode geringe Platinabscheidung
Gold 0.03 pCt.	20 »	Farbe heller und durchsichtiger	Tiefdunkelroth
Selen	20 »	Aufhellung; da das Präparat nicht dialysirt war, ziemlich merkliche Elektrolyse	Anhäufung dunkler, rother Selenflocken. Lösung undurchsichtig
Cadmiumsulfid	30 »	Geringe Aufhellung	Zunahme der Farbe an Tiefe
Antimonsulfid	20 »	Lösung hellroth	Lösung dunkelroth
	120 »	Kathodenraum hellgelb, beinahe farblos. An der Elektrode wenig schwarzes Antimon	Anodenraum dunkelroth; an der Elektrode etwas Sulfidabscheidung. In unmittelbarer Nähe der Elektrode etwas heller wegen anodischer Oxydation
Arsensulfid 0.24 pCt. As_2S_3	10 »	Fast farblose Schicht	—
	30 »	Fast der ganze Kathodenraum farblos	In der Nähe der Elektrode flockig abgeschiedenes As_2S_3
Zinnsäure	10 »	—	Abscheidung gelatinöser Zinnsäure auf der Elektrode
	60 »	—	Dichte Flocken auf der Elektrode
Molybdänblau	30 »	Beinahe völlig farblose Zone	Lösung dunkelblau
Wolframblau	30 »	do	do.
Vanadinpentoxyd	10 »	Farblose bis schwach hellgelbe Zone	Dunkelrothgelb, wie die ursprüngliche Lösung

Bei Ueberführungsversuchen mit Kieselsäure liess sich auch bei langer Einwirkung des Stromes keine einwandsfreie Beobachtung über die Qualität der Ladung des Colloïds machen. Es wurden daher quantitative Versuche mit Hülfe eines Ueberführungsapparates angestellt, der aus zwei Reservoiren bestand, die untereinander durch ein abschliessbares Verbindungsstück communicirten und durch je ein Abflussrohr getrenn entleert werden konnten. Die Reservoire fassten je 125 ccm Lösung.

a) Kieselsäurelösung aus Wasserglas bereitet:

Die Lösung enthielt in 40 ccm 0.542 g SiO_2.

Nach 27-stündiger Einwirkung des Stromes liess sich äusserlich keine Veränderung an der Lösung wahrnehmen. Eine Analyse der Anodenflüssigkeit ergab in 40 ccm einen Gehalt von 0.348 g SiO_2; eine solche der Kathodenflüssigkeit in 40 ccm einen Gehalt von 0.164 g SiO_2.

b) Kieselsäurelösung aus Siliciumtetrachlorid:

Das Präparat enthielt in 20 ccm 0.0903 g SiO_2. Nach etwa 40-stündiger Einwirkung des Stromes fanden sich in 20 ccm der Anodenflüssigkeit 0.103 g SiO_2. Kieselsäurehydrosol ist also unabhängig von der Bereitung negativ geladen.

Tabelle 2. Ueberführung positiver Hydrosole.

Präparat	Versuchsdauer	Beobachtete Erscheinungen am — Pol	Beobachtete Erscheinungen am + Pol
Ferrihydroxyd	120 Min.	Anhäufung und Abscheidung von Hydrogel	Nahezu farblose Zone
Aluminiumhydroxyd	20 »	Sehr dichte, flockige Abscheidung	—
Chromhydroxyd	20 »	Dichte Flockung; die Elektrode wird mit moosartigem grünem Hydrogel bedeckt	Braunfärbung der Lösung durch anodische Oxydation
Thoriumhydroxyd	30 »	Mit Gasblasen durchsetzte Hydrogelmasse	—
Zirkoniumhydroxyd	120 »	Starke, mit Gasblasen durchsetzte Hydrogelmasse	—
Cerihydroxyd	15 »	Hellgelbe, gelatinöse, durchsichtige, mit Gasblasen durchsetzte Masse	—

Aus den hier mitgetheilten Versuchen, welche z. Th. Bestätigungen älterer Versuche[1]) sind, geht hervor, dass im allgemeinen Hydroxylverbindungen positiv geladen sind, während die übrigen Colloïde unabhängig von ihrer sehr wechselnden chemischen Natur gegen Wasser negativ sind.

III. Fällungsversuche.

Zu den Fällungsversuchen wurden dieselben Colloïde, wie für die Ueberführungsversuche, verwendet. Es wurde zunächst das Verhalten entgegengesetzt geladener Hydrosole geprüft; wechselnde Mengen beider Componenten wurden in der angegebenen Reihenfolge gemischt und die Einwirkung zunächst in der Kälte, eventuell auch in der Kochhitze beobachtet.

[1]) Picton und Linder, Journ. chem. Soc. 61, 160 [1892]; Zsigmondy, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 546 [1897]; Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 63 [1897]; Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 385 [1900]; Lottermoser, anorgan. Colloïde, 76 [1900] u. a.

Tabelle 3.

	Platin	Selen [1])	Cadmiumsulfid	Kieselsäure	Zinnsäure	Molybdänblau [2])	Wolframblau [3])	Vanadinpentoxyd
Eisenhydroxyd	1-2 ccm Pt mit Spur. $Fe(OH)_3$ Flockg. In d. Hitze völlige braunschwrz. Fällung	2—3 Tropfen $Fe(OH)_3$: flockige Fällung	1 ccm CdS + 2-3 Tropfen $Fe(OH)_3$: gelbbraune Flocken	1—2 Tropfen SiO_2 + 1—2 ccm $Fe(OH)_3$ Trübung. Mit 3—4 Tropfen SiO_2 völl. Fäll.	1 ccm SnO_2 + 3-4 Tropfen $Fe(OH)_3$: braune Flocken	Sofort Fällung, später Entfärbung	Fällung; schon in der Kälte bald Entfärbung	Fällung
Aluminiumhydroxyd	Analoge Erscheinung, wie bei Pt: $Fe(OH)_3$	Wie bei $Fe(OH)_3$	1 ccm CdS + 1 ccm $Al(OH)_3$ Fällung	1 ccm SiO_2 + 5—6 Tropfen $Al(OH)_3$ deutliche Fällung	1 ccm SnO_2 + 5-6 Tropfen $Al(OH)_3$ deutliche Fällung	Gleiche Theile der Lösungen schön dunkelblauer Lack	Mit sehr verdünnter Wolframblaulösung schön blaue Fällung	Gleiche Theile der Lösungen, dichte Flocken
Chromhydroxyd	1-2 ccm Pt + Spuren $Cr(OH)_3$: Trübung	Wie bei $Fe(OH)_3$	1 ccm CdS + 1 Tropfen $Cr(OH)_3$: grüngelbe Flocken	1 ccm SiO_2 + 3—5 Tropfen $Cr(OH)_3$ graugrüne Fällung	3—4 Tropfen SnO_2 + 1 ccm $Cr(OH)_3$: Fällung	Zunächst Fällung; später, besonders i. d. Hitze Entfärbung	1 ccm Wolframblau + 2 Tropfen $Cr(OH)_3$ Flocken	Völlige Coagulirung
Thoriumhydroxyd	1-2 ccm Pt + 3 Tropfen $Th(OH)_4$: flock. Fällung	3—5 Tropfen $Th(OH)_3$: flockige Fällung u. Trübg.	1 ccm CdS u. einige Tropf. $Th(OH)_4$: Fällung	1—2 Tropfen SiO_2 + 1-2 ccm $Th(OH)_4$: Fällung	Gleiche Theile der Lösungen völlige, dichte Fällung	Dichte, blaue Flocken	Sofort Fällung	Fällung
Zirkonhydroxyd	1-2 ccm Pt + Spur. $Zr(OH)_4$ Fällung; bei Ueberschuss von $Zr(OH)_4$ keine Fällung	1—2 Tropfen $Zr(OH)_4$ Trübung und Fällung	1 ccm CdS + 1 Tropfen $Zr(OH)_4$ Fällung; Ueberschuss verhindert d. Fällung	Gleiche Theile der Lösungen Trübung und Fällung	1—2 ccm SnO_2 + 2-3 Tropfen $Zr(OH)_4$ Flockung	Sofort farbbeständige Flocken	Sofort Fällung	Sehr dichte Fällung
Cerihydroxyd	1-2 ccm Pt + 1-2 Tropfen $Ce(OH)_4$ bes. i. d. Hitze völlig. Fällung	Wie bei $Zr(OH)_4$	1—2 ccm CdS + 2 Tropfen $Ce(OH)_4$ völlige Gelatinirung u. Fällg.	Gleiche Theile der Lösungen dichte, gelatinöse Fällung.	Gleiche Theile völlige Fällung.	Fällung; bald darauf Entfärbung.	Fällung; bald darauf Entfärbung.	Völlige Gelatinirung; nach einiger Zeit missfarbig.

[1]) Je 1—2 ccm der auf das Dreifache verdünnten Lösung. [2]) Je 1—2 ccm Molybdänblau mit einigen Tropfen der positiven Hydrosole. Molybdänblau ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. [3]) Einwirkungsverhältnisse und Verhalten dem Molybdänblau sehr ähnlich.

Die Einwirkung der Hydrosole von Gold, Antimonsulfid und Arsensulfid auf die Hydrosole der Hydroxyde von Eisen, Aluminium, Chrom, Zirkon, Thorium und Cer wurden etwas eingehender studirt; die Resultate finden sich weiter unten. Die qualitativen Ergebnisse entsprachen durchaus den in die Tabelle aufgenommenen Fällen. Stets wird ein aus positivem und negativem Bestandtheil gemischtes Hydrogel niedergeschlagen. Die Lösung wird unter Umständen völlig farblos; wie ersichtlich, kann man in entsprechender Weise eine grosse Reihe von Gelgemischen der verschiedensten Zusammensetzung bereiten, ohne dass der geringste Elektrolytzusatz erforderlich ist.

Die Prüfung gleichartig geladener Hydrosole ergab das erwartete Resultat: bei Mischung positiv geladener Hydrosole trat in keinem einzigen Fall eine Gelabscheidung ein. Bei den negativen Hydrosolen zeigten sich nur beim Selen einige Ausnahmen. Selen reagirt sowohl mit Goldlösungen, wie mit den Lösungen der Sulfide Es ist indessen mit Sicherheit anzunehmen, dass in diesen Fällen wahre chemische Verbindungen gebildet werden. Bei den berücksichtigten 132 Versuchen ergiebt sich also der folgende erste Satz als zutreffend:

Entgegengesetzt geladene Hydrosole fällen sich auch ohne Elektrolytzusatz gegenseitig aus ihren Lösungen als gemischte Gele aus; gleichartig geladene Hydrosole fällen sich nicht aus.

Das Gebiet der »Adsorptionsverbindungen«, wie man diese Niederschläge wohl bezeichnen darf, erweitert sich durch diese Reaction beträchtlich. Auch aus Gemischen gleichgeladener Hydrosole wird durch Elektrolytzusatz ein Gelgemisch niedergeschlagen. Die klassische Adsorptionsverbindung, der Cassius'sche Goldpurpur, ist bekanntlich von Zsigmondy auf diese zweite Art aus den gleichgeladenen Hydrosolen der Zinnsäure und des Goldes synthetisch dargestellt worden. Eine Reihe von weiteren Goldpurpursorten entsteht nach der hier geschilderten Reaction durch Combination von Gold mit den positiven Hydrosolen spontan[1]).

---

[1]) Der Untersuchung dieser Goldpurpursorten, insbesondere des Zirkongoldpurpurs, hat sich Hr. cand. chem. Behre angenommen. Zirkongoldpurpur wurde z. B. durch Mischen von siedender Goldlösung mit siedender Zirkonlösung als flockiger, tiefpurpurrother Niederschlag erhalten, der sich gut filtriren und auswaschen lässt. Zum Unterschiede vom Cassius-Purpur löst er sich nicht in Ammoniak. Das metallische Gold ist äusserst fest gebunden; es lässt sich aus dem getrockneten, graugewordenen Purpur nicht durch Königswasser extrahiren. Zur Analyse empfiehlt es sich, den Purpur nach Döring's Methode zur quantitativen Bestimmung von Gold in Erzen

Der Vorgang der gegenseitigen Colloïdfällung bietet äusserlich gewisse Analogieen zu dem der Bildung unlöslicher Salze aus negativen und positiven Ionen. Diese Aehnlichkeit wird dadurch noch gesteigert, dass man, wie nunmehr zu zeigen ist, eine gewisse Aequivalenz von positivem und negativem Colloïd beobachten kann, dergestalt, dass innerhalb gewisser Grenzen wohldefinirte Mengen jeder Colloïdart nöthig sind, um die Fällungserscheinung zu ermöglichen. Werden diese Mengenverhältnisse nicht richtig innegehalten, so kann man beim Mischen entweder überhaupt keine äussere Veränderung, oder höchstens eine Farbänderung der Lösungen beobachten. Es leuchtet ein, dass dieser Umstand leicht dazu führen konnte, die fällende Wirkung von Colloïden überhaupt zu übersehen. Wenn man zur Ermittelung des Aequivalenzverhältnisses zu constant gehaltenen Mengen eines Colloïds wachsende Mengen eines anderen hinzufügt, so zeigt sich eine zweite sehr bemerkenswerthe Erscheinung: während bei sehr geringen Mengen des fällenden Colloïds die Flüssigkeit nahezu unverändert bleibt und bei ausreichenden Mengen vollkommene Abscheidung des gemischten Geles statt hat, bleibt bei weiterer Vergrösserung der Menge des fällenden Colloïds eine Fällung überhaupt aus, anstatt dass, in Analogie mit chemischen Reactionen, ungeachtet des Ueberschusses der einen Componente eine an beiden Bestandtheilen »gesättigte Verbindung« sedimentirt würde. Für die Versuche wurden die folgenden, auf die eingangs geschilderte Art gewonnenen Lösungen verwendet:

Goldlösung 1 ccm = 0.14 mg Au,
Antimonsulfid 1 ccm = 2.8 mg Sb_2S_3,
Arsensulfid 1 ccm = 2.4 mg As_2S_3,
Eisenhydroxyd 1 ccm = 1.6 mg Fe_2O_3,
Aluminiumhydroxyd 1 ccm = 1.8 mg Al_2O_3,
Chromhydroxyd, 1 ccm = 1.1 mg Cr_2O_3,
Thoriumhydroxyd 1 ccm = 10 mg ThO_2,
Zirkonhydroxyd 1 ccm = 6.5 mg ZrO_2,
Cerihydroxyd 1 ccm = 7.5 mg CeO_2.

Zu gleichen Mengen der in kleine Schüttelcylinder gefüllten negativen Hydrosole wurden gleiche Volumina verschieden concentrirter, positiver Hydrosole gefügt, umgeschüttelt und die Mischungen einige Zeit sich selbst überlassen. Das Volumen jeder Mischung betrug 15 ccm. Die Temperatur war »Zimmertemperatur«. Der Fällungseffect war meistens sofort zu beobachten. Nach längerem Stehen und besonders nach längerem Schütteln zeigten sich bisweilen auch Lösungen getrübt oder sedimentirt, welche unmittelbar nach Mischung

(Berg- u. Hüttenm. Ztg. 59, 73, 79 [1900]), mit Aether und Brom zu extrahiren. 0.0968 g geglühter Purpur gaben 0.0904 g rückständiges ZrO_2 und 0.0074 g Au, d. h. 93.4 pCt. ZrO_2, 7.6 pCt. Au.

klar geblieben waren. Die Fällungswirkung schreitet also, wie auch bei Fällung der Colloïde durch Elektrolyte allgemein beobachtet, mit der Zeit fort. Zur Gewinnung vergleichbarer Resultate ist es demnach nöthig, stets in gleicher Weise zu arbeiten. Uebrigens beschränkte ich mich in einigen Fällen darauf, die Existenz eines Fällungsoptimums zu constatiren, ohne durch extreme Concentrationsänderungen völlig klare Flüssigkeiten darzustellen. Die fällende Lösung muss stets auf ein Mal zugefügt werden; denn es zeigte sich, dass, falls man mit überschüssigem Fällungsmittel arbeitete, ein anderer Endzustand erreicht wurde, wenn das Fällungsmittel portionsweise zugesetzt war; es bildet sich dann zunächst, bei Anwesenheit »äquivalenter« Mengen, ein Niederschlag, der bei Zusatz des Ueberschusses nicht verschwand, während bei gleichzeitigem Zusatz der ganzen Menge Fällungsmittel, wie erwähnt, überhaupt kein Fällungseffect erzielt wurde. Es ergiebt sich hieraus, dass dieser letzte Zustand ein labiler ist, der nicht durch Behandeln bereits ausgefällten Gelgemisches mit überschüssigem Fällungsmittel erreicht werden kann.

Tabelle 4.

Goldlösung gegen Eisenhydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Eisenhydroxydlösung variabler Concentration

Fe_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	nach 1 Stde.
8.0	keine Ausfällung	grosse, sich sehr langsam absetzende Flocken
4.0	Flockung, sehr langsames Absetzen	unverändert
3.2	völlige Fällung	völlige Fällung, Lösung farblos
2.4	grosse Flocken, langsam. Absetzen	do.
1.6	Flocken, Lösung roth	Flocken, Lösung schwach rosa
0.8	feine Flocken, sehr langs. Absetzen	Flocken, Lösung rosa
0.32	keine Ausfällung	höchst feine Trübung

Tabelle 5.

Goldlösung gegen Aluminiumhydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Aluminiumhydroxydlösung variabler Concentration.

Al_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	nach 4 Stdn.
0.90	keine Fällung	keine Fällung
0.54	do.	do.
0.18	geringe Blaufärbung	Fällung rothen Purpurs
0.09	starke Blaufärbung	geringe Fällung
0.04	Bläuung	sehr feinpulveriger, blauer Purpur
0.02	äusserst schwache Bläuung	do.
0.009	keine Fällung	keine Fällung

Tabelle 6.

Goldlösung gegen Chromhydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg. Je 5 ccm Chromhydroxydlösung variabler Concentration.

mg Cr_2O_3	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
5.5	keine Fällung
2.2	keine Fällung
1.1	keine Fällung
0.55	grossflockiger Purpur, Lösung schwach rosa
0.11	feinflockiger Purpur, völlige Fällung
0.055	äusserst feine Flocken, sehr langsames Absetzen
0.011	äusserst schwache, bläuliche Trübung

Tabelle 7.

Goldlösung gegen Thoriumhydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Thoriumhydroxydlösung variabler Concentration.

ThO_2 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	nach 30 Min.
5.0	keine Fällung	unverändert
4.0	höchst feine Flocken	Flocken völlig abgesetzt
3.0	langsam. Absetzen, völlige Fällung	völlige Fällung
2.5	schnelles Absetzen, völlige Fällung	do.
2.0	langsames Absetzen	langsames Absetzen, Lösung rosa
1.0	höchst feine Flocken	höchst feine Flocken, Lösung roth
0.5	keine Fällung	höchst geringe Trübung

Tabelle 8.

Goldlösung gegen Zirkonhydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Zirkoniumhydroxydlösung variabler Concentration.

ZrO_2 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	nach 50 Min.
32.5	keine Fällung	keine Fällung
16.2	keine Fällung	keine Fällung
6.5	keine Fällung	keine Fällung
3.2	keine Fällung	keine Fällung
1.9	Flockung, sehr langsames Absetzen	völliges Absetzen
1.6	völlige Fällung	do.
0.65	sehr feine Flocken, sehr langsames Absetzen	feine Flocken, Lösung rosa
0.32	äusserst feine Flocken	do.
0.065	keine Fällung	keine Fällung[1]

[1]) In einer früheren Arbeit (diese Berichte 35, 4438 [1902]) theilte ich Bestimmungen der Zsigmondy'schen »Goldzahl« für colloïdale Zirkon-

Tabelle 9.

Goldlösung gegen Cerihydroxyd.

Je 10 ccm Goldlösung = 1.4 mg Au. Je 5 ccm Cerihydroxydlösung variabler Concentration.

mg CeO_2	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
37.5	keine Fällung
18.8	keine Fällung
7.5	keine Fällung
5.6	einige Flocken, Lösung roth
3.7	völlige Fällung[1])
3.0	do.
1.9	do.
0.75	feinflockige Fällung
0.38	höchst feinflockige Fällung
0.22	äusserst geringe Trübung
0.07	keine Fällung

Tabelle 10.

Antimonsulfid gegen Eisenhydroxyd.

Je 2 ccm Antimonsulfidlösung = 5.6 mg Sb_2S_3. Je 13 ccm Eisenhydroxydlösung variabler Concentration.

Fe_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	Beobachtete Erscheinungen nach 1 Stde.
20.8	trübe, aber homogen	homogen
12.8	do.	geringe Fällung
8.0	langsames Absetzen von Flocken, Lösung gelb	völlige Fällung
6.4	völlige Fällung	do.
4.8	Flocken, Lösung gelblich	Lösung spurenweise gelblich
3.2	geringe Flocken, Lösung gelb	unverändert
0.8	gelb, trübe, homogen	nahezu homogen

hydroxydlösungen mit. Diese Goldzahlen waren für Mischungen von Zirkoniumhydroxyd mit Goldlösungen ermittelt, deren Zirkongehalt unterhalb der zur Ausfällung nöthigen Menge lag. Es ergiebt sich hieraus, dass auch in diesen Verdünnungen eine Einwirkung von Zirkonhydroxyd auf Goldhydrosol statt hat, die gebildete Absorptionsverbindung aber nicht ausfällt. Das anwesende Zirkonhydroxyd wirkt »schützend« auf das Gold; in grösserer Concentration wie schon damals mitgetheilt wurde, »fällend«. Vergl. unten.

[1]) 5 ccm des klaren, über dem Goldpurpur stehenden Wassers wurden durch 5 ccm Cerihydroxydlösung (= 37.5 mg CeO_2) ersetzt und das Gemisch 3 Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt, also Mischungsverhältnisse, wie etwa bei dem ersten Versuch dieser Serie hergestellt. Der Purpur war durch diese Behandlung nicht wieder in Lösung zu bringen, woraus sich der labile Charakter der entsprechend zusammengesetzten, homogen erscheinenden Lösung ergiebt. Vergl. oben.

Tabelle 11.

Antimonsulfid gegen Aluminiumhydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3. Je 5 ccm Aluminiumhydroxydlösung variabler Concentration.

mg Al_2O_3	Beobachtete Erscheinungen nach 75 Min.
9.0	völlige Fällung, sehr langsames Absetzen
4.5	völlige Fällung, schnelles Absetzen
1.8	völlige Fällung, sehr vollkommenes Absetzen
0.9	geringe Fällung, Lösung roth
0.18	äusserst geringe Fällung

Tabelle 12.

Antimonsulfid gegen Chromhydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3. Je 5 ccm Chromhydroxydlösung variabler Concentration.

mg Cr_2O_3	Beobachtete Erscheinungen nach 30 Min.
5.5	Flockung, Lösung roth
2.75	völlige Fällung
1.1	Fällung, Lösung gelb
0.55	Lösung trübe und roth, Fällung
0.11	äusserst geringe Fällung, Lösung sehr trübe

Tabelle 13.

Antimonsulfidlösung gegen Thoriumhydroxyd.

Je 2 ccm Antimonsulfidlösung = 5.6 mg Sb_2S_3. Je 13 ccm Thoriumhydroxydlösung variabler Concentration.

ThO_2 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	Beobachtete Erscheinungen nach 2 Stdn.
13	keine Fällung	unverändert
8	do.	unverändert
4	starke, grossflockige Fällung	unverändert
2	keine Fällung	unverändert

Tabelle 14.

Antimonsulfid gegen Zirkonhydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3. Je 5 ccm Zirkonlösung variabler Concentration.

ZrO_2 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	Beobachtete Erscheinungen nach 30 Minuten
32.5	keine Fällung	unverändert
16.2	Trübung, Lösung homogen	unverändert
9.7	Flockung, langsames Absetzen	Lösung gelblich
6.5	völlige Fällung	unverändert
3.25	äusserst feine Fällung	unverändert
1.6	Trübung, Lösung homogen	unverändert

Tabelle 15.

Antimonsulfid gegen Cerihydroxyd.

Je 10 ccm Antimonsulfidlösung = 28 mg Sb_2S_3. Je 5 ccm Cerihydroxydlösung variabler Concentration.

mg CeO_2	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
37.5	stark getrübt, gallertartig
18.8	stark getrübt, langsames Absetzen
15.0	Flockung, Lösung gelb
11.3	völlige Fällung
7.5	Fällung, Lösung gelb
5.6	geringe Fällung, starke Trübung
3.7	do.
1.9	äusserst geringe Fällung

Tabelle 16.

Arsensulfid gegen Eisenhydroxyd.

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12.0 mg As_2S_3. Je 10 ccm Eisenhydroxydlösung variabler Concentration.

Fe_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	Beobachtete Erscheinungen nach 23 Stunden
16.0	Flocken, Lösung braun	unverändert
12.8	do.	unverändert
8.0	Flocken, Lösung gelb	unverändert
6.4	fast völlige Fällung	völlige Fällung
4.8	do.	do.
1.6	geringe Flockung, Lösung gelb	unverändert
0.48	homogen	unverändert

Tabelle 17.

Arsensulfid gegen Aluminiumhydroxyd.

Je 10 ccm Arsensulfidlösung = 24 mg As_2S_3; abgesehen von dem ersten Versuch, je 5 ccm Aluminiumhydroxydlösung variabler Concentration.

Al_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	Beobachtete Erscheinungen nach 24 Stunden
18	Fällung, sehr langsames Absetzen	Fällung, Lösung trüb und gelb
9.0	anscheinend völlige Fällung, langsames Absetzen	unverändert
4.5	anscheinend völlige Fällung, langsames Absetzen	unverändert
1.8	völlige grossflockige Fällung	unverändert
0.9	Flockung, Lösung gelb	völlige Fällung, Lösung farblos
0.36	geringe Flockung, Lösung trüb und gelb	Lösung schwach gelb

Tabelle 18.

Arsensulfid gegen Chromhydroxyd.

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12.0 mg As_2S_3. Je 10 ccm Chromhydroxydlösung variabler Concentration.

Cr_2O_3 mg	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung	Beobachtete Erscheinungen nach 3 Stunden
11.0	homogene, grüngelbe Lösung	unverändert
5.5	homogene, gelbgrüne Lösung	spurenweise Flockung
3.3	geringe Flockung	unverändert
1.1	Flockung, Lösung gelb	do.
0.55	nahezu völlige Fällung	völlige Fällung
0.11	Flockung und Trübung	unverändert
0.055	Trübung	Trübung, spurenweise Fällung

Tabelle 19.

Arsensulfid gegen Thoriumhydroxyd.

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12.0 mg As_2S_3. Je 10 ccm Thoriumhydroxydlösung variabler Concentration.

mg ThO_2	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
10	trüb, aber homogen
8	do.
5	stark getrübt, aber homogen
4	starke Trübung und Flockung
3	völlige Fällung
2	starke Fällung, Lösung gelblich
1	geringe Fällung, Lösung stark getrübt
0.1	nahezu homogen

Tabelle 20.

Arsensulfid gegen Zirkonhydroxyd.

Je 10 ccm Arsensulfid = 24 mg As_2S_3. Je 5 ccm Zirkonhydroxydlösung variabler Concentration.

mg ZrO_2	Beobachtete Erscheinungen nach 1 Stunde
32.5	trübe, aber homogen
16.25	trübe, aber homogen
6.5	trübe, aber homogen
4.9	trüb und fast homogen
3.25	Fällung, Lösung trüb und gelb
1.95	völlige Fällung
0.65	Fällung, Lösung trüb und gelb
0.32	klar und homogen

Tabelle 21.

Arsensulfid gegen Cerihydroxyd.

Je 10 ccm Arsensulfid = 24 mg As_2S_3. Je 5 ccm Cerihydroxydlösung variabler Concentration.

mg CeO_2	Beobachtete Erscheinungen nach Mischung
37.5	trüb, aber nahezu homogen
18.7	Trübung und geringe Fällung
7.5	Flockung
5.6	do.
3.7	völlige Fällung
1.9	Trübung.

Die fällende Wirkung der Colloïde, bemessen nach den Mengenverhältnissen beim Fällungsoptimum, unterliegt offenbar ganz bestimmten Regeln; es zeigt sich dies recht deutlich, wenn man die positiven Colloïde in der Reihenfolge anordnet, in welcher sie auf constante Mengen negativer Colloïde fällend wirken. Der Berechnung der folgenden Tabelle 22 wurde die Annahme zu Grunde gelegt, dass die Aequivalenzverhältnisse sich nicht mit der Verdünnung ändern, eine Annahme, die wohl nicht völlig zutreffend ist, die man aber hier in Hinblick darauf, dass die Messungen der Optima selbst nur annähernde sind, wohl gutheissen darf.

Tabelle 22.

1.4 mg colloïdalen Goldes werden ausgefällt von:

CeO_2	Fe_2O_3	ThO_2	ZrO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
4	3	2.5	1.6	0.3	0.1—0.2 mg.

28 mg colloïdalen Antimonsulfids werden ausgefällt von:

Fe_2O_3	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	Cr_2O_3	Al_2O_3
32	20	11	6.5	3.0	2.0 mg.

24 mg colloïdalen Arsensulfids werden ausgefällt von:

Fe_2O_3	ThO_2	CeO_2	ZrO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3
13	6	4	2.0	2	0.5 mg.

Man sieht also, dass nahezu die gleiche Anordnung der positiven Colloïde geschaffen wird, gleichgültig, ob man ihre Fällungswirkung gegen Gold, gegen Antimonsulfid oder gegen Arsensulfid misst.

Die Resultate dieses Abschnittes lassen sich für die untersuchten Fälle in dem zweiten Satz präcisiren:

Zur gegenseitigen, völligen Ausfällung elektrisch entgegengesetzt geladener Colloïde ist die Innehaltung bestimmter Mengen-(»Aequivalenz«-)Verhältnisse nöthig. Bei der Einwirkung zweier elektrisch entgegengesetzt geladener Colloïde in wechselnden Mengenverhältnissen ist ein Optimum der Fällungswirkung zu bemerken; bei Ueber-

schreitung der günstigen Fällungsbedingungen nach beiden Richtungen hin findet überhaupt keine Ausfällung mehr statt.

Der Process der gegenseitigen Colloïdfällungen besteht aus zwei Vorgängen, erstens einer Adsorption beider Colloïde und zweitens, falls diese in geeigneten Mengenverhältnissen erfolgt, einer Sedimentirung des gemischten Geles. Nach welchen Gesetzen die Adsorption in Lösung erfolgt, ist noch nicht gemessen; man kann indessen in Analogie mit Adsorptionen von Krystalloïden an Colloïde annehmen, dass dieser Vorgang sich nicht wesentlich anders abspielt als der Vorgang der Adsorption von Colloïden an bereits ausgefällte Hydrogele. Wie Küster fand, adsorbirt colloïdal gelöste Stärke und hydrogelartig gequollene Stärke Jod in gleicher Weise. Diese Analogie dürfte indessen nur soweit reichen, als es sich um reversible Hydrogele handelt. Für nicht reversible Colloïde, wie Gold, scheint nach Vorversuchen ein bestimmtes Theilungsverhältniss zwischen Hydrogel und Lösung nicht zu bestehen. Qualitative Versuche, welche mit Hydrogelen von Aluminiumhydroxyd, Thoriumhydroxyd, Zirkonhydroxyd und Zinnsäure angestellt wurden, ergaben ferner, dass das elektrische Verhalten der entsprechenden Hydrosole in keiner Beziehung zu der Adsorptionsfähigkeit der Hydrogele zu stehen scheint. Man kann demnach für den Vorgang der Fällung jene elektrischen Eigenschaften zwar als maassgebend betrachten; für den Vorgang der Adsorption kommt vielmehr die Unterscheidung in reversible und nicht reversible Colloïde in Frage.

IV. Theoretisches.

Nach den geschilderten Versuchsergebnissen dürfte es nicht Beifall finden, wenn man die gegenseitige Einwirkung der colloïdal gelösten Stoffe auf chemische Ursachen zurückführen wollte. Wenn auch in einzelnen Fällen, z. B. Zinnsäure und Aluminiumhydroxyd, eine Salzbildung entsprechend der sauren Natur des einen, der basischen des anderen Körpers, vermuthet werden könnte, so ist doch eine derartige Erklärung dann, wenn es sich um Einwirkung gelöster Elemente, z. B. Gold gegen Aluminiumhydroxyd handelt, gänzlich unhaltbar. Die Aehnlichkeit beider verglichenen Beispiele ist aber so bedeutend, dass man wohl auch in jenem Falle die Erscheinung nicht auf das Spiel der chemischen Affinität zurückführen darf. Ich möchte auf diesen Punkt einigen Werth legen, da die äusserst zahlreichen Colloïdreactionen auf den verschiedensten Gebieten der Natur-

forschung ungemein häufig als Aeusserungen chemischer Affinität aufgefasst und, wie mir scheint, missverstanden worden sind.

Wenn man sich für die ermittelten Thatsachen eine anschauliche und einfache Vorstellung verschaffen will, so kann man mit Bredig als Ursache für die verhältnissmässig grosse Stabilität reiner colloïdaler Lösungen die elektrische Potentialdifferenz zwischen Colloïdpartikeln und Wasser ansehen. Man begegnet für die positiv geladenen Colloïde dabei allerdings einer Schwierigkeit. Coehn[1]) hat gezeigt, dass bei der Ausbildung einer elektrostatischen Potentialdifferenz zwischen zwei Medien dasjenige mit höherer Dielektricitätsconstante positiv wird, und man wird kaum annehmen können, dass die Theilchen der colloïdalen Hydroxyde eine höhere Dielektricitätsconstante als Wasser besitzen. Wenn auch die Art des Zustandekommens jener Potentialdifferenz dahingestellt bleibt, so wird doch nun sehr plausibel, dass durch Mischen entgegengesetzt geladener Colloïde ein Elektricitätsausgleich und, dadurch bedingt, eine Sedimentirung erfolgt, und dass, um diesen Austausch vollkommen zu machen, eine bestimmte, elektrochemisch äquivalente Menge Colloïd nöthig ist. Auch die Existenz des Optimums kann leicht verstanden werden: durch Ueberschuss des fällenden Colloïds wird ein dem ursprünglichen entgegengesetzt geladenes Gebilde erzeugt, das eben dieser Ladung wegen wieder einige Beständigkeit besitzt.

Bei der Weiterbearbeitung des vorliegenden Gebietes empfiehlt es sich vielleicht, eine bestimmte Terminologie für einige der wichtigsten Begriffe festzulegen. Im Anschlusse an ähnliche, bereits von Fachgenossen gebrauchte Ausdrücke schlage ich vor, die Colloïde ihrer jeweiligen Wirkungsweise nach als Fällungscolloïde, Schutzcolloïde und indifferente Colloïde zu bezeichnen. All' die Gebilde, welche durch Vereinigung von festen oder gelösten Colloïden mit anderen festen oder gelösten Colloïden, Krystalloïden oder Elektrolyten zu Stande kommen, werden, sofern es sich nicht unzweifelhaft um wahre chemische Verbindungen handelt, als Adsorptionsverbindungen bezeichnet werden. Da die Ursache für die Entstehung von Adsorptionsverbindungen in erster Linie in dem physikalischen Zustande der Colloïdstoffe zu suchen ist, andererseits bei der Bildung dieser Verbindungen sich häufig eine an die chemischer Reactionen gemahnende Specifität der Colloïde geltend macht, so kann man, um dies zugleich zum Ausdruck zu bringen, eben für jene, den Adsorptionsvorgängen zu Grunde liegende Ursache den Namen »Zustandsaffinität« wählen.

[1]) Wied. Ann. 64, 217 [1898].

V. Folgerungen. Ueber die Fällungsregel für Salze.

Aus dem bisher über gegenseitige Colloïdfällungen und Zustandsaffinität Dargelegten ergeben sich einige Fingerzeige für weitere Fragen. Im engsten Anschlusse an das Beschriebene steht eine Begründung der bekannten Fällungsregel für Salze, welche sich aus dem Vorstehenden leicht ergiebt.

Es hat sich gezeigt, dass das Fällungsvermögen der Salze gegenüber colloïdalen Lösungen mit der Werthigkeit des Kations ganz auffallend wächst[1]); z. B. werden Lösungen von Arsensulfid durch viel geringere Mengen von Aluminiumchlorid als von Baryumchlorid gefällt. Noch geringer ist das Fällungsvermögen von Salzen einwerthiger Kationen. Dieses bisher räthselhafte Verhalten wurde auch durch den Nachweis von Spring nicht aufgeklärt, welcher fand, dass diejenigen Salzlösungen mit starkem Fällungsvermögen nicht »optisch leer« sind; es wird aber verständlich, wenn man folgende Thatsachen erwägt:

Die Ermittelung von Spring, dass Lösungen von Salzen höherwerthiger Metalle nicht optisch leer sind, besagt, dass in ihnen hydrolytisch abgeschiedenes Hydroxyd colloïdal gelöst ist. Die Thatsache, dass z. B. Eisenchlorid- und Aluminiumchlorid-Lösungen, welche besonders starkes Fällungsvermögen besitzen, colloïdales Hydroxyd enthalten, war auch schon sonst bekannt. Für Lösungen der Nitrate konnte ich ferner den Nachweis erbringen, dass aus solchen von Nitraten höherwerthiger Metalle durch einfache Dialyse unmittelbar Hydroxyde in colloïdaler Form gewonnen werden können, während die Nitratmethode bei Salzen von Metallen geringerer Valenz versagt. Der Zusammenhang dieser Erscheinung mit dem Fällungsvermögen schien schon damals naheliegend[2]): »Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Leichtigkeit, mit welcher die Hydrosole von Metallhydroxyden sich bilden, im selben Verhältniss steht, wie die Fähigkeit der Metallionen, auf Colloïde fällend zu wirken.« Nachdem nun des weiteren gezeigt ist, dass die colloïdalen Hydroxyde als solche ein ausgeprägtes Fällungsvermögen für negativ geladene Hydrosole besitzen, liegt in der That nichts näher als anzunehmen, dass das specifisch hohe Fällungsvermögen von Salzlösungen mit höherwerthigem Kation auf nichts Anderem als auf dem Fällungsvermögen der in ihnen enthaltenen Hydroxyde beruht. In einzelnen Fällen scheint zum Hervorbringen instabiler Adsorptionsverbindungen nicht die Verbindung

[1]) Schulze, Journ. für prakt. Chem. [N. F.], 25, 446 [1882]; ebenda 27, 328 [1883]; Linder und Picton, Journ. chem. Soc. 67, 63 [1885], Hardy, Zeitschr. für phys. Chem. 33, 385 [1900]: Prost, Bull. de l'acad. roy. Belg. [3], 14, 312 [1887]; Freundlich, Zeitschr. für phys. Chem. 44, 129 [1903].

[2]) Diese Berichte 35, 4433 Anm. [1902]

von negativem Colloïd mit colloïdalem Hydroxyd, sondern schon eine solche aus krystalloïdem Hydroxyd mit negativem Colloïd ausreichend zu sein. Es gilt dies für Ausfällungen mit Baryumchlorid. Wie Witney und Ober[1]) fanden, wird hierbei von dem zu fällenden Colloïd — auch hier wurde Arsensulfid verwendet — Baryumhydroxyd adsorbirt und in den Niederschlag mitgerissen. Ein nothwendiges Postulat dieser Erklärung für die Fällungsregel ist die Beschränkung ihrer Gültigkeit: denn es ist klar, dass, falls die specifische Wirkung der Salzlösungen nur auf ihrem Hydroxydgehalt beruht, die Regel nur für entgegengesetzt geladene, also negative Hydrosole richtig ist. In der That ist sie auch für positive Hydrosole noch niemals als gültig bewiesen worden.

Zur weiteren experimentellen Stütze dieser Erklärung wurden schliesslich noch einige Versuche ausgeführt, welche nochmals für die negativen Hydrosole die Gültigkeit, für die positiven Hydrosole die Ungültigkeit der Regel bestätigten; z. B. wurden je 5 ccm Eisenhydroxydhydrosol mit je 0.5 ccm molekularnormaler Lösungen der folgenden Salze gemischt und die nebenstehenden Erscheinungen beobachtet:

KCl: nach 2 Stunden geringe Trübung,
$BaCl_2$: nach 1 Stunde starke Trübung,
$AlCl_3$: nach 2 Tagen keine Trübung.

Weitere Versuchsreihen hatten den Zweck, die Fällungswirkung von Salzen mit mehrwerthigem Kation mit der von entsprechenden colloïdalen Hydroxyden, also den Fällungswerth von reinen Colloïden mit dem von Colloïd-Elektrolyt-Gemischen zum Vergleich zu bringen.

Es wurden Eisennitrat-, Aluminiumchlorid- und Thoriumnitrat-Lösungen mit Lösungen von colloïdalem Antimonsulfid und Arsensulfid gemischt und der Grenzwerth der völligen Fällung beobachtet. Die Mischungen befanden sich in kleinen Schüttelcylindern; es wurden je 5 ccm Colloïd und 10 ccm Salzlösung variabler Concentration verwendet. Kurz nach dem Mischen und nach $^1/_2$—1 Stunde wurde beobachtet. Im Folgenden sind diejenigen mg Oxyd angegeben, welche in der zur Erreichung völliger Fällung nöthigen Menge Salz enthalten sind.

Tabelle 23.

Je 5 ccm Antimonsulfidlösung = 14 mg Sb_2S_3 wurden ausgefällt von
Eisennitrat, entsprechend 1.1 mg Fe_2O_3,
Aluminiumchlorid, entsprechend 0.16 mg Al_2O_3,
Thoriumnitrat, entsprechend 2.6 mg ThO_2.

[1]) Zeitschr. für physikal. Chem. 39, 630 [1902].

Je 5 ccm Arsensulfidlösung = 12 mg As_2S_3 wurden ausgefällt von
Eisennitrat, entsprechend 0.3 mg Fe_2O_3,
Aluminiumchlorid, entsprechend 0.066 mg Al_2O_3,
Thoriumnitrat, entsprechend 0.52 mg ThO_2.

Wenn man auch hier unter der Annahme rechnet, dass die relative Fällungswirkung von der Verdünnung ziemlich unabhängig ist, so ergiebt sich für den Vergleich von Colloïdwirkung mit Colloïd-Elektrolyt-Wirkung die folgende Tabelle.

Tabelle 24.

28 mg colloïdales Antimonsulfid werden ausgefällt von:

Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3
32	20	2.0 mg, falls als colloïdales Hydroxyd gelöst.
ThO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
5.2	2.2	0.32 mg, falls als Elektrolyt gelöst.

24 mg colloïdales Arsensulfid werden ausgefällt von:

Fe_2O_3	ThO_2	Al_2O_3
13	6	2 mg, als colloïdales Hydroxyd.
ThO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
1.0	0.6	0.13 mg, als Elektrolyt gelöst.

Das Verhältniss in der Fällungswirkung von Eisenhydroxyd zu Aluminiumhydroxyd ist ein ähnliches wie das in der Wirkung von Eisennitrat zu Aluminiumchlorid. Thoriumhydroxyd fällt relativ viel stärker als Thoriumnitrat, ein Verhalten, das mit der geringen Hydrolyse dieses Salzes zusammenhängt. Im allgemeinen ist, wie zu erwarten war, die gleichzeitige Wirkung von Elektrolyt und Colloïd stärker als die von Colloïd allein. Man kann diese Ergebnisse für die untersuchten Fälle in dem dritten Satze zusammenfassen:

Gleichzeitige Fällungswirkung von Elektrolyt und Colloïd superponiren sich. In vielen Fällen ist eine scheinbar nur vom Elektrolyt ausgeübte Wirkung mit auf Rechnung des in der Elektrolytlösung vorhandenen colloïdalen Stoffes zu setzen.

Auf die Rolle, welche Adsorptionsverbindungen in der Chemie, speciell in der analytischen Chemie spielen, hat unter Anderen besonders van Bemmelen in seinen grundlegenden Arbeiten hingewiesen[1]). Ich möchte hier besonders betonen, dass den Eiweissreactionen anorganischer Säuren wohl unzweifelhaft weniger eine chemische, als eine Zustandsaffinität zu Grunde liegt. Aus einer Zusammenstellung von Mylius[2]) ergiebt sich, dass gerade für colloïdal

[1]) Zeitschr. für anorgan. Chem. 23, 321 [1900].
[2]) Diese Berichte 36, 775 [1903].

gelöste, hochmolekulare Säuren die Eiweissreaction charakteristisch ist: einen klassischen, besonders typischen Fall bietet die Unterscheidung der pseudogelösten Metaphosphorsäure von der in wahrer Lösung befindlichen Orthophosphorsäure mit Hülfe der Eiweissreaction.

Zu viel bedeutsameren Resultaten gelangt man indessen, wie es scheint, wenn man die bisherigen Erfahrungen über »Zustandsaffinität« der Bearbeitung physiologischer und biologischer Probleme zu Grunde legt. Ein Versuch in dieser Richtung zur Deutung der Vorgänge bei der Agglutination der Bacterien ist von mir soeben publicirt worden[1]). Wie in dieser Abhandlung angedeutet, scheint auch das Problem der Wirkung von Toxin auf Antitoxin in Zukunft einer entsprechenden Behandlung fähig zu sein. Auch die Zymaseforschung dürfte Nutzen aus der Weiterentwickelung der Colloïdchemie ziehen.

Verschiedenen technisch ausgeübten Methoden, so der biologischen Abwasserreinigung, liegen im wesentlichen nur die Sätze von der gegenseitigen Beeinflussung von festen und flüssigen Colloïden zu Grunde. Eine von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. O. Kröhnke ausgeführte, diesbezügliche Untersuchung wird demnächst veröffentlicht werden. Schliesslich müssen die Vorgänge bei der Färbung, wie schon von anderen Autoren betont und wie bei weiterer Bearbeitung dieses Gebietes immer deutlicher wird, als typische Colloïdreactionen aufgefasst werden.

Eine vorläufige, hierauf bezügliche Mittheilung ist bereits erschienen[2]).

169. W. Meyerhoffer: Zur Theorie der reciproken Salzpaare. (Erwiderung an die HH. Witt und Ludwig.)

(Eingegangen am 23. Februar 1904.)

Meine theoretische Erörterung über die Darstellung des Baryumnitrits (diese Berichte 37, 261 [1904]) haben die HH. Witt und Ludwig mit einem überaus scharfen Artikel beantwortet (diese Berichte 37, 382 [1904]). In demselben wird mir vor allen Dingen mein Ausdruck »unbewusst« verübelt. Ich habe jedoch damit nur sagen wollen, dass die HH. Witt und Ludwig einen Ueberschuss von $NaNO_2$ an-

---

[1]) Ein Versuch zur Deutung der Agglutinirungsvorgänge, Nachrichten der K. Ges. der Wissensch. zu Göttingen, Sitzung vom 5. März 1904.

[2]) Ueber das Verhalten einiger anorganischer Colloïde zur Faser in seinen Beziehungen zur Theorie des Färbevorganges, ebenda, Sitzung vom 23. Jan. 1904.

wandten, ohne dass ihnen meine, diesen Zusatz voraussehende, Theorie bekannt gewesen wäre. Etwas anderes habe ich mit diesem Ausdruck nicht im Auge gehabt. Im Uebrigen zwingt mich der Angriff der genannten Herren, näher auf ihre beiden Abhandlungen einzugehen.

Hr. Witt — ich darf mich wohl der Kürze halber mit der Nennung des einen Autors begnügen — erblickt eine »seltsame Erscheinung« darin, dass, ausser dem gebildeten NaCl, $BaCl_2$ zurückbleibt, falls $BaCl_2 + 2 NaNO_2$ mit siedendem Wasser angerührt werden. Diese Erscheinung ist nun nichts weniger als seltsam, wenigstens nicht für den, der die Literatur dieses Gebietes studirt hat. Ihre Erklärung liegt darin, dass das Salzpaar $BaCl_2 + 2 NaNO_2$ labil ist und sich in das stabile $2 NaCl + Ba(NO_2)_2$ umwandelt, welches Salzpaar $BaCl_2$ als drittes Salz abscheidet. Diese Ausscheidung eines dritten Salzes ist schon vorher unzählige Male beobachtet worden. Bringt man z. B. $2 NaCl + MgSO_4 . 7 H_2O$ mit etwas Wasser in Berührung, und analysirt die bei 25° entstehende Lösung, so findet man[1]) in 1000 Molen H_2O in Molen $52 NaCl . 34 MgSO_4 . 7 MgCl_2$. Die Anwesenheit von $MgCl_2$ in der Lösung weist darauf hin, dass — neben dem in Lösung-Gehen von NaCl und $MgSO_4$ — Na_2SO_4 aus der Lösung ausgetreten ist. Dieses ergiebt sich auch sogleich aus der mikroskopischen Beobachtung der Bodenkörper, wo man neben den Würfeln von NaCl und den Nadeln vom Bittersalz, glashelle, flächenreiche Krystalle eines neuen Körpers beobachtet, der sich als Astrakanit ($MgSO_4 . Na_2SO_4 . 4 H_2O$) erweist. Das ausgeschiedene Na_2SO_4 ist also secundär mit dem $MgSO_4 . 7 H_2O$ zu einem Doppelsalz zusammengetreten. Das gleiche Verhalten zeigt das Salzpaar $2 KCl + MgSO_4$. Bringt man es bei 100° mit Wasser zusammen, so fällt ein drittes Salz aus, nämlich K_2SO_4, das sich wieder mit dem $MgSO_4$ zu einem Doppelsalz Langbeinit ($K_2SO_4 . 2 MgSO_4$) verbindet[2]). Gerade bei diesen beiden bestuntersuchten Stassfurter Salzpaaren zeigt sich das von Hrn. Witt als seltsam bezeichnete Phänomen auf Schritt und Tritt, und in den 26 Löslichkeitsbestimmungen, durch welche Hr. van't Hoff und seine Mitarbeiter die Stassfurter Isotherme bei 25° festlegten, zeigen nicht weniger als 13 jene Erscheinung der Ausscheidung eines dritten Salzes[3]).

Hr. Witt und ich sind darüber einig, dass man der Ausscheidung des $BaCl_2$ durch einen Ueberschuss von $NaNO_2$ begegnen kann.

---

[1]) van't Hoff und Meyerhoffer, Stassfurter Abh. No. 23, Sitz.-Ber. Preuss. Akad. 1901, 1043.

[2]) Meyerhoffer, Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 145 [1903].

[3]) loc. cit., vergl. auch van't Hoff und Barschall, Stassf. Abh. No. 30, Sitz.-Ber. Preuss. Akad. 1903, 363.

Nach Hrn. Witt liegt hier eine »Aussalzung« (Löslichkeitsbeeinflussung) vor, indem durch das $NaNO_2$ das NaCl ausgesalzen wird. Das $BaCl_2$, das früher durch das NaCl ausgesalzen wurde, kann jetzt in Lösung verbleiben, da das NaCl aus der Lösung ausgefällt wird, mithin seine aussalzende Wirkung auf das $BaCl_2$ nicht mehr ausüben kann. Nach Hrn. Witt's Ansicht wird also durch den Zusatz von $NaNO_2$ die Lösung in ihrer Zusammensetzung geändert. Ich behaupte jedoch, dass die Lösung keine Veränderung erfährt, und dass das Verschwinden des $BaCl_2$ lediglich darauf zurückzuführen ist, dass das zugesetzte $NaNO_2$ sich mit dem festen, am Boden liegenden $BaCl_2$ zu festem NaCl und $Ba(NO_2)_2$ umsetzt.

Zum Beweise führen wir die Phasenregel in's Treffen. Reciproke Salzpaare bestehen bekanntlich aus drei Componenten. Das Wasser ist die vierte, also muss bei Anwesenheit von $(n + 1) = 5$ Phasen ein monovariantes System bestehen, d. h. ein solches dessen Lösung bei gegebener Temperatur eine unveränderliche Zusammensetzung besitzt. Nun befanden sich bei den auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösungen (mit wenig H_2O) des Hrn. Witt 3 feste Phasen: $NaCl + BaCl_2 + Ba(NO_2)_2$. Lösung und Dampf kommen hinzu; wir haben also 5 Phasen. Solange die 3 festen Phasen vorhanden sind, muss die Lösung unverändert dieselbe Zusammensetzung haben. Zusatz von festem $NaNO_2$ wird also nicht die Lösung ändern, sondern nur den Erfolg haben, dass das am Boden liegende feste $BaCl_2$ gemäss der Gleichung:

$$BaCl_2 + 2NaNO_2 = 2NaCl + Ba(NO_2)_2$$

neues festes NaCl und $Ba(NO_2)_2$ bilden wird. Das rührt eben daher, dass das links stehende Salzpaar labil, das rechts stehende stabil ist, und der grosse Nutzen dieser Unterscheidung tritt von neuem zu Tage. Der principielle Fehler des Hrn. Witt besteht darin, dass er die Erklärung der hier beobachteten Phänomene in den Zuständen der Lösung sucht (Dissociationstheorie, Aussalzungs- und Massenwirkungs-Gesetz), während sich in Wirklichkeit die Reactionen lediglich zwischen den Bodenkörpern abspielen. Die constant bleibende Lösung spielt hierbei gar keine Rolle[1]), mithin kann auch von irgend einer Aussalzung nicht die Rede sein.

Noch zwei ergänzende Bemerkungen: Wenn durch fortgesetzten Zusatz von $NaNO_2$ das $BaCl_2$ vollständig aufgezehrt war, wurde das System divariant, konnte also auch bei einer Temperatur mehrere Zusammensetzungen annehmen. Die Endlösungen des Hrn. Witt

[1]) Höchstens dient sie dazu, das neu entstehende $Ba(NO_2)_2$ mit Krystallwasser zu versehen.

waren offenbar divariant, denn er hatte wohl viel $NaNO_2$ zugesetzt, aber nicht so viel, dass dieser Körper ausgefallen war.

Die zweite Bemerkung bezieht sich darauf, dass von einer Löslichkeit des $BaCl_2$ in diesem System überhaupt nicht gesprochen werden kann, da das in seinem Umwandlungsintervall befindliche stabile Salzpaar $NaCl + Ba(NO_2)_2$ das $BaCl_2$ abscheidet, die Lösung also an diesem Salze incongruent gesättigt ist. Die Zusammensetzung der Lösung lässt sich nur durch $NaCl + Ba(NO_2)_2 + NaNO_2$ ausdrücken, es figurirt also überhaupt kein $BaCl_2$ darin[1]). Hr. Witt hat die betreffenden Lösungen analysirt. Wenn er die Zahlen mittheilen wollte, so wird sich die Richtigkeit meiner Behauptung ergeben.

Nunmehr liegt mir noch die Pflicht ob, jenen Bemerkungen des Hrn. Witt entgegenzutreten, die sich auf meine eigene Theorie beziehen. Ich habe den — durchaus keine theoretischen Neuheiten darbietenden — Fall des Hrn. Witt zum Anlass genommen, um den Lesern der »Berichte« die Elemente der Lehre von den reciproken Salzpaaren mitzutheilen, zumal dieselbe in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie noch nicht aufgenommen ist[2]). Diese Lehre sucht nun Hr. Witt durch allerlei Randglossen ad absurdum zu führen.

Zunächst wirft mir Hr. Witt vor, dass ich kein Gesetz angebe, nach welchem man entscheiden könnte, welches Salzpaar das stabile ist. Ich habe darauf zu erwidern, dass die Wissenschaft heute noch kein solches genaues Gesetz kennt[3]), und dass in jedem einzelnen Fall nur der Versuch darüber Aufklärung geben kann. Die blosse Thatsache aber, dass das eine Salzpaar stabil, das andere labil ist, trägt sehr viel zur Klärung dieser complicirten Verhältnisse bei. Sie erklärt u. a. die Thatsache, dass niemals die vier Salze als Bodenkörper einer Lösung auftreten können, sondern höchstens drei[4]); gerade das ist aber Hrn. Witt nicht deutlich geworden, und obwohl ich in meiner ersten Abhandlung ganz speciell die Unverträglichkeit der vier Salze betont, kommt Hr. Witt durch eine falsche Schlussfolgerung zu dem entgegengesetzten Resultat. Nachdem nämlich Hr. Witt die Regel von der Stabilität nur des einen Salzpaares als »selbstverständlich«

[1]) Sonst müsste die Löslichkeit dieses Systems durch das labile Salzpaar ausgedrückt werden.

[2]) Eine Darstellung dieser Theorie befindet sich in dem soeben erschienenen, trefflichen Buche von A. Findlay: The Phase Rule and its applications, London 1904, S. 284 ff.

[3]) Ansätze zur Bildung eines solchen Gesetzes sind vorhanden, siehe van 't Hoff und Reicher, Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 482 [1889].

[4]) Nur im singulären Falle einer Umwandelungstemperatur können die vier Salze gemeinschaftlich auftreten.

bezeichnet, fährt er fort .... »ja er (Meyerhoffer) erweckt bei dem Leser sogar Zweifel daran, ob die Regel von der Bildung des stabilen und labilen Salzpaares anwendbar sei, indem er auseinandersetzt, dass sich manchmal statt Salzpaare auch Gruppen von drei Salzen bilden, wobei das vierte Salz in der über dem Bodenkörper stehenden Lösung sich wiederfindet. Das kann logischer Weise nicht anders verstanden werden, als dass, trotz der gegentheiligen Behauptung des Hrn. Meyerhoffer, sich zunächst die vier überhaupt möglichen Salze bilden, wie wir es bisher immer gewusst haben [1]).«

Was Hrn. Witt bei Abfassung dieser durch den Druck hervorgehobenen Stelle vorgeschwebt hat, ist mir räthselhaft geblieben. Sollen sich die vier Salze im festen Zustande ausscheiden? Das ist unmöglich, denn es heisst — im Satz von Hrn. Witt selbst —, dass sich nur das dritte Salz ausscheidet, das vierte aber in Lösung verbleibt. Soll es sich also um Bildung der vier Salze in der Lösung handeln? Dazu hätte es aber nicht erst der Ausscheidung des dritten Salzes bedurft, die vier Salze sind nach Berthollet stets in der Lösung vorhanden, ihre Existenz hat mit meiner Theorie, die sich nur auf feste Salze bezieht, absolut nichts zu thun, sie widerlegt sie nicht und bestätigt sie nicht, und von einer »gegentheiligen Behauptung« meinerseits war nicht die Rede. Im besten Falle hat also Hr. Witt die gelösten Salze mit den festen Salzen verwechselt, ist also wieder in jenen Fehler verfallen, vor dem ich in meiner ersten Abhandlung eindringlich genug gewarnt habe. Die »logische Weise« ist hierdurch wohl zur Genüge gekennzeichnet.

Aus dem gleichen Ideenkreise stammt wohl auch folgender Satz: »Wir aber haben mit Lösungen gearbeitet, aus denen die festen Salze theils in Folge ihrer Unlöslichkeit unter den obwaltenden Verhältnissen, theils beim Erkalten ausfielen. Ein »Bodenkörper« kommt daher für unsere Beobachtungen garnicht in Betracht, und alles, was Hr. Meyerhoffer über die »Bodenkörper« sagt, ist für die Erklärung unserer Beobachtungen völlig belanglos« (!) Demnach wären die Salze, die bei Hrn. Witt ausfielen, gar keine Bodenkörper. Man wird dieser sonderbaren Interpretation zu Gute halten dürfen, dass sie dem bereits mehrfach erwähnten traditionellen Denkfehler entspringt, welcher einzig und allein in dem Verhalten der Lösung das Maassgebende erblicken will, und der die Reactionen der Bodenkörper, auf die es doch in erster Linie ankommt, völlig ausser Acht lässt.

Berlin-Wilmersdorf, 22. Februar 1904.

[1]) Der Sperrdruck rührt von mir her.

170. F. Willy Hinrichsen: Ueber Additionen an Systeme conjugirter Kohlenstoffbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingeg. am 8. März 1904; vorgetr. in der Sitzung vom 20. Februar 1904 von Hrn. F. W. Hinrichsen)

Vor kurzem veröffentlichten Michael und Leighton[1]) eine Abhandlung über das Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure. Durch Oxydation der Verbindung mit Permanganat in Aceton erhielten die genannten Forscher Zimmtsäuredibromid und Benzoylameisensäure, wodurch die Constitution der Substanz als

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(C_6H_5).COOH$$

festgelegt ist. Diese Thatsache steht im Gegensatz zu der Thiele-schen Theorie der Partialvalenzen[2]), nach der Additionen an derartige ungesättigte Körper stets in 1.4-Stellung erfolgen sollen. Seit längerer Zeit mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, sehe ich mich durch die erwähnte Publication veranlasst, über einige meiner Resultate in aller Kürze hier zu berichten, da eine ausführliche Darstellung zur Zeit aus äusseren Gründen unmöglich ist.

In Gemeinschaft mit mehreren Mitarbeitern habe ich, von theoretischen Erwägungen ausgehend, unter besonderer Berücksichtigung der im Molekül herrschenden qualitativen Verhältnisse[3]) Additionsreactionen von Verbindungen mit benachbarten Kohlenstoff-Doppelbindungen eingehend studirt. Im Verlaufe dieser Arbeit stellte Frl. M. Reimer auf meine Veranlassung u. a. auch die Mononitrophenylcinnamenylacrylsäure dar. Bei der näheren Untersuchung der Substanz zeigte sich nun ein auffallender Unterschied im Verhalten des Dibromides gegen das Verhalten der nitrofreien Säure. Während nämlich Letztere mit Soda momentan unter Kohlensäureabspaltung und Ringbildung in ein Furanderivat übergeht[4]), was ja Thiele gerade zu der Annahme einer Bromaddition in 1.4-Stellung führte:

$$\underset{Br}{C_6H_5.CH}.CH:CH.\underset{Br}{C}(C_6H_5).COOH \longrightarrow C_6H_5.CH.CH:CH.CH.C_6H_5 \text{ (CH ... O ... CH)}$$

verhält sich das Dibromid des Nitrokörpers anders. Versetzt man nämlich die Nitrosäure mit verdünntem wässrigem Natriumcarbonat,

---

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 68, 521 [1903]. Ich wurde auf diese Mittheilung erst durch das Referat im Chem. Centralbl. 1904, I, 451, aufmerksam.

[2]) Ann. d. Chem. 306, 87 [1899].

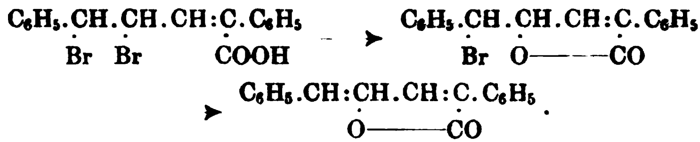
[3]) Vgl. Zeitschr. für physik. Chem. 39, 304 [1901]. Ferner »Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre«, Ahrens' Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, Band 7, Heft 7/8 [1903].

[4]) Thiele und Rössner, Ann. d. Chem. 306, 201 [1899].

so scheidet sich zwar ebenfalls bald ein Niederschlag ab, dieser besteht aber aus dem Natriumsalz der Dibromsäure:

$$C_6H_5.CHBr.CHBr.CH:C(C_6H_4.NO_2).COONa.$$

Bei der Bromirung selbst entsteht ferner neben dem Dibromid noch ein Bromlacton. Diese Unterschiede lassen von vornherein die Möglichkeit nicht ausgeschlossen erscheinen, dass bei der Bildung des Furanderivates ein abnormer Reactionsverlauf eintritt, zumal Thiele und Rössner[1]) selbst noch eine zweite Reaction des Phenylcinnamenylacrylsäuredibromides aufgefunden haben, die sich nach ihrer eigenen Angabe am besten durch Annahme der Nachbarstellung der beiden Bromatome erklären lässt. Es ist dies die Bildung des Cornicularlactons bei der Einwirkung von Diäthylanilin:



Ausserdem hat eine Addition von Brom an das endständige Kohlenstoffatom, welches gleichzeitig noch eine Phenyl- und eine Carboxyl-Gruppe trägt, schon aus dem Grunde recht wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil z. B. die α-Phenylzimmtsäure, $C_6H_5.CH:C<{C_6H_5 \atop COOH}$, deren α-C-Atom also die gleichen Substituenten gebunden hält, wie in unserem Falle, überhaupt kein Brom anzulagern vermag. Ich unterwarf daher das nach der Vorschrift von Thiele dargestellte Dibromid der Phenylcinnamenylacrylsäure der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig und erhielt neben Benzoësäure, geringe Mengen von Benzoylameisensäure, wie sie bei Annahme der Anlagerung des Broms an nur eine Kohlenstoffdoppelbindung zu erwarten war. Ich war im Begriff, auch den Ester der Verbindung zu oxydiren, als ich von der Mittheilung Michael's und Leighton's, die ich anfangs erwähnte, Kenntniss erhielt. Ich konnte danach von weiteren Versuchen abstehen.

Inzwischen war es nun gelungen, nachzuweisen, dass ganz allgemein Bromanlagerungen an solche Substanzen mit conjugirten Doppelbindungen, deren endständiges Kohlenstoff-Atom mit zwei negativen Resten verbunden ist, stets nur an die eine Doppelbildung, in 3.4-Stellung erfolgen. Ich habe diese Versuche in Gemeinschaft mit den HHrn. W. Triebel und O. Lohse durchgeführt und werde in kurzem an anderer Stelle ausführlich darüber berichten. Aus dem reichen Material, das mir nach unseren Beobachtungen zu Gebote steht, möchte

[1]) A. a. O.

ich an dieser Stelle nur die Bromirung des Cinnamylidenmalonesters hervorheben. Der Ester addirt leicht zwei Atome Brom. Das Dibromid liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig glatt Zimmtsäuredibromid, wodurch die folgende Constitution der Substanz erwiesen ist:

$$C_6H_5.\underset{Br}{CH}.\underset{Br}{CH}.CH:C(COOCH_3)_2.$$

Experimenteller Theil.

Darstellung der *p*-Nitrophenyl-cinnamenylacrylsäure.

(Gemeinschaftlich mit Frl. M. Reimer.)

p-Nitrophenylessigsaures Natrium, das durch Verseifen von *p*-Nitrobenzylcyanid[1]) (aus Benzylcyanid und rauchender Salpetersäure) leicht erhältlich ist, reagirt mit Zimmtaldehyd und Essigsäureanhydrid bereits in der Kälte. Zur Darstellung der Verbindung wurden 20 g des nitrophenylessigsauren Natriums mit 11 g Zimmtaldehyd und 22 g Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es tritt schwache Kohlensäureentwickelung auf. Der dadurch entstehende Kohlenwasserstoff scheidet sich als dunkelbraunes, beim Abkühlen erstarrendes Oel ab. Die Reactionsmasse wird zweimal mit heissem Wasser gewaschen, sodann mit heisser Soda mehrfach ausgekocht. Nach dem Ausäthern fällt man aus der alkalischen Lösung die Nitrosäure mit verdünnter Salzsäure. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man die Verbindung in feinen gelben Nadeln vom Schmp. 259°.

0.1872 g Sbst.: 0.0764 g H_2O, 0.4719 g CO_2.

Ber. C 68.81, H 4.40.
Gef. » 68.74, » 4.53.

Von Derivaten der Säure wurden das Natriumsalz (mit $2H_2O$), der Methylester und das Nitril (durch Natriumäthylat-Condensation leicht zugänglich) dargestellt und analysirt.

Bei der Bromirung der Säure in Chloroform wurde vorwiegend ein Monobromkörper erhalten, dessen Analyse auf Bromlacton stimmte: 1 g der Substanz wurde mit 0.5 g Brom längere Zeit stehen gelassen. Das als Lösungsmittel dienende Chloroform war nicht vorher getrocknet. Es stellte sich später heraus, dass in diesem Falle stets die Bromwasserstoff-Entwickelung besonders begünstigt wird. Nach dem Verjagen des Chloroforms in einem Luftstrom hinterblieb das Lacton als zunächst noch dunkel gefärbtes, schnell erstarrendes Oel, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, durchscheinenden, weissen Nadeln vom Schmp. 169—171° resultirte.

0.2002 g Sbst.: 0.0600 g H_2O, 0.3967 g CO_2. — 0.1504 g Sbst.: 0.0728 g AgBr.

Ber. C 54.55, H 3.20, Br 21.39.

Gef. » 54.05, » 3.32, » 21.24.

Das Dibromid entstand am leichtesten in Schwefelkohlenstofflösung. Aus der Lösung schieden sich direct weisse Krystalle vom Schmp. 207—209° ab. Beim Umkrystallisiren trat immer partielle Zersetzung unter Bromverlust ein. Die nicht umkrystallisirte Verbindung gab folgende Analysen:

0.1513 g Sbst.: 0.0422 g H_2O, 0.2459 g CO_2. — 0.2157 g Sbst.: 0.1761 g AgBr.

$C_{17}H_{13}NO_4Br_2$. Ber. C 44.83, H 3.08, Br 35.18.

Gef. » 44.32, » 3.08, » 34.61.

Die Auflösung des Dibromids in möglichst wenig Alkohol wurde mit Wasser versetzt und tropfenweise concentrirte Sodalösung hinzugegeben. Es trat zunächst klare gelbe Lösung ein. Nach kurzer Zeit enstand eine Trübung, und es schied sich ein dicker, gelblichweisser Niederschlag aus. Dieser löste sich leicht in kaltem Wasser und regenerirte mit verdünnter Schwefelsäure die ursprüngliche Dibromsäure. Es lag also das Natriumsalz vor.

Oxydation des Phenyl-cinnamenylacrylsäure-dibromides.

Das Dibromid wurde nach der Vorschrift von Thiele und Rössner dargestellt. Die Oxydation nahm ich in folgender Weise vor: In einem geräumigen Erlenmeyer-Kolben wurden 25 g des Bromides in Eisessig gelöst und aus einem Tropftrichter allmählich die Lösung von etwas weniger als der theoretisch erforderlichen Menge Chromsäureanhydrid in Essigsäure hinzugegeben. Während der Reaction wurde bis zur Vollendung der Oxydation, die sich durch Grünfärbung der Flüssigkeit zu erkennen gab, auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten destillirte ich den grössten Theil des Eisessigs im Vacuum ab. Der Rückstand wurde mit wenig concentrirter Soda aufgenommen und ausgeäthert. In den Aether ging hierbei das bei der Einwirkung des Natriumcarbonats aus unverändertem Ausgangsmaterial gebildete Diphenyldihydrofuran über. Beim Versetzen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die gebildete Säure ab; sie wurde mit Aether aufgenommen und umkrystallisirt. Das Oxydationsproduct zeigte keine Halogenreaction, liess sich aus heissem Wasser umkrystallisiren und besass den Schmp. 126°. Es lag also Benzoësäure vor. Der Substanz liess sich durch Auslaugen mit Wasser eine geringe Menge einer Säure entziehen, die sich auf dem Wasserbade ölig abschied, im Exsiccator allmählich erstarrte und mit Phenylhydrazin eine starke Trübung gab. Diese Beobachtungen deuten auf das Vorhandensein von Benzoylameisensäure hin.

Dibromid des Cinnamylidenmalonesters.
(Gemeinschaftlich mit Hrn. W. Triepel.)

10 g Cinnamylidenmalonester, nach der Vorschrift von Thiele dargestellt, wurden in trocknem Chloroform gelöst und direct mit 20.5 ccm einer Lösung versetzt, die in 100 ccm Chloroform 10 ccm Brom enthielt. Bereits nach etwa 10 Minuten ist Entfärbung eingetreten. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibt das Dibromid als weisslichgelbe Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig gereinigt wird. Schmp. 93°.

0.2184 g Sbst.: 0.2029 g AgBr.

Ber. Br 39.40. Gef. Br 39.53.

Die in gleicher Weise, wie vorher beschrieben, ausgeführte Oxydation der Verbindung mit Chromsäure in Eisessig lieferte eine weisse Säure, die starke Halogenreaction aufwies, scharf bei 195° schmolz und bei der Analyse auf die Formel der Dibrom-dihydrozimmtsäure stimmende Zahlen gab.

0.1580 g Sbst.: 0.1925 g AgBr.

Ber. Br 51.94. Gef. Br 51.85.

171. P. Pfeiffer und P. Truskier: Zur Darstellung organischer Blei- und Quecksilber-Verbindungen.

(Eingegangen am 10. März 1904.)

Vor kurzem hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Schnurmann[1]) gezeigt, dass sich Zinntetrahalogenide mit Grignard-schem Reagens glatt umsetzen, unter Bildung von Alkyl- resp. Aryl-Zinnverbindungen. Gleichzeitig wurde angegeben, dass ganz analog aus Antimonpentachlorid Triaethylantimonchlorid entsteht, sodass hier der Typus einer allgemein anwendbaren Reaction vorzuliegen schien. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt. Unter anderem lassen sich organische Quecksilber- und Blei-Verbindungen nach dieser Methode leicht gewinnen, womit namentlich Letztere, deren Darstellung bisher sehr umständlich war, nunmehr leicht zugänglich geworden sind.

Zur Darstellung organischer Bleiverbindungen, die sich ja sämmtlich vom vierwertigen Blei ableiten, kann man direct vom käuflichen

[1]) Diese Berichte 37, 319 [1904].

Bleichlorid, $PbCl_2$, ausgehen; **Grignard**'sches Reagens setzt sich mit ihm, schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Abscheidung von metallischem Blei zu dem gewünschten Körper um, z. B.:

$$2PbCl_2 + 4C_6H_5MgBr = Pb + Pb(C_6H_5)_4 + 4MgClBr.$$

Dieselbe Reactionsfähigkeit wie Bleichlorid zeigt auch Quecksilberchlorid, nur dass hier natürlich die Werthigkeitsstufe erhalten bleibt:

$$HgCl_2 + 2C_6H_5MgBr = Hg(C_6H_5)_2 + 2MgClBr.$$

Ersetzt man Quecksilberchlorid durch Quecksilberchlorür, so bildet sich wiederum die dem zweiwerthigen Quecksilber zugehörige Verbindung $Hg(C_6H_5)_2$. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit der sich aus Bleichlorid und Quecksilberchlorür direct Verbindungen der höheren Werthigkeitsstufe bilden.

Im Folgenden soll die Darstellung von Tetraphenylblei, Triäthylbleichlorid und Diphenylquecksilber beschrieben werden. Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Experimentelles.

1. Tetraphenylblei.

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man zweckmässig folgendermaassen: Man löst 25 g Brombenzol in absolutem Aether, giebt dazu 3 1 g Magnesiumband und, sobald sich Letzteres aufgelöst hat, bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen, 12 g Bleichlorid. Man kocht dann etwa 6 Stunden lang auf dem Wasserbade oder lässt die Mischung, unter häufigem Umschütteln, einen bis zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, zerlegt das Reactionsproduct mit Wasser und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Die in grosser Menge abgeschiedene, pulvrige, in Aether schwer lösliche, graue Masse wird abgesaugt und mit Benzol ausgekocht. Beim Abkühlen resp. Verdunsten des Benzols scheidet sich das Tetraphenylblei in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 222—224° ab. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, um ein völlig reines Product zu erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 6.5 g und ist wohl noch verbesserungsfähig.

In seinen Eigenschaften stimmt das erhaltene Product durchaus mit dem **Polis**'schen Körper[1]) überein, so im Schmelzpunkt, in den Löslichkeitsverhältnissen und im Verhalten gegen kalte und kochende Salpetersäure (in letzterem Falle Bildung des Dihydrats vom Diphenylbleinitrat). Mit Jod bilden sich, entsprechend den Angaben von **Polis**, die goldgelben Blättchen des Diphenylbleijodids, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 100° liegt.

---

[1]) Diese Berichte 20, 717, 3331 [1887].

2. Triaethylbleichlorid.

20 g Jodäthyl werden in absolutem Aether gelöst und 3 g Magnesiumband zugegeben. Nachdem sich das Magnesium aufgelöst hat, fügt man in kleinen Portionen etwa 10 g festes Bleichlorid hinzu und kocht hierauf einige Stunden lang am Rückflusskühler; dann versetzt man nach dem Erkalten mit Wasser und trocknet die aetherische Schicht mit Chlorcalcium. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein farbloses Oel, das seinen Eigenschaften nach in der Hauptsache aus Tetraethylblei besteht. Da aber eine Reinigung dieses Körpers durch Destillation, wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nur schwer durchzuführen ist, so wurde er nach den Angaben von Buckton[1]) durch Einleiten von trockener Salzsäure in Triaethylbleichlorid verwandelt, das auch in sehr guter Ausbeute in Form weisser Nadeln entstand. Aus Aether umkrystallisirt, erwiesen sich Letztere in ihren Eigenschaften als identisch mit dem von Klippel[1]) und Buckton beschriebenen Körper. Die Chlorbestimmungen ergaben 10.45 und 10.42 pCt. Chlor, während sich 10.7 pCt. berechnen.

3. Diphenylquecksilber.

Aus 25 g Brombenzol und 3.1 g Magnesiumband wird eine aetherische Lösung von C_6H_5MgBr hergestellt und dann 13 g Quecksilberchlorid zugesetzt. Hat man das Gemenge etwa 1 Stunde lang gekocht, so fügt man Wasser, verdünnte Salzsäure und ausserdem noch Aether hinzu — Letzteren, um alles Diphenylquecksilber in Lösung zu bringen. Nach dem Trocknen der aetherischen Schicht wird der Aether abdestillirt, worauf das Diphenylquecksilber in weissen Nadeln vom Schmp. 120° zurückbleibt. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, um ein reines Product zu erhalten, dessen Eigenschaften mit den in der Literatur angegebenen durchaus übereinstimmen, wie auch ein directer Vergleich mit einem Präparat unserer Sammlung ergab. Die Ausbeute betrug etwa 7.5 g.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium im März 1904.

---

[1]) Ann. d. Chem. 112, 226. [2]) J. 1860, 380.

172. C. Hell und H. Bauer: Aromatische Propenverbindungen. IV. Mittheilung: Isoeugenoläthyläther.

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Auf Grund früherer Untersuchungen des Einen von uns in Gemeinschaft mit von Günthert[1]), welche in neuester Zeit einer Neubearbeitung und Erweiterung unterzogen wurden, und über welche demnächst ausführlich berichtet werden wird, haben wir in unserer Mittheilung über *o*-Anethol[2]) schon hervorgehoben, dass die Bromide derjenigen aromatischen Propenverbindungen, welche in *p*-Stellung zur Propengruppe eine Oxyalkylgruppe enthalten, mit Wasser und Alkohol in ähnlicher Weise reagiren, wie die diesen Phenoläthern zu Grunde liegenden Phenole. Vor einigen Monaten wurden nun von Zincke[3]) Untersuchungen über das Verhalten der Bromide des Isoeugenols veröffentlicht — Untersuchungen, welche die schon von Auwers[4]) ausgeführten ergänzen und erweitern. In Anbetracht dessen erschien es wünschenswerth, die Aether der Isoeugenoldibromide in der gleichen Richtung zu studiren, um zu sehen, in wie weit sich Analogien zwischen den freien Phenolen und ihren Aethern auffinden lassen.

Bei unseren Untersuchungen, welche wir mit dem Aethyläther des Isoeugenols, Monobrom- und Dibrom-Isoeugenols ausführten, ergab sich nun, dass die Bromide dieser Verbindungen im allgemeinen dieselbe Reactionsfähigkeit gegen Wasser und Alkohol zeigen, wie die Bromide des Isoeugenols selbst. Sie tauschen also bei der Einwirkung von wässriger Acetonlösung Brom gegen Hydroxyl, bei derjenigen von Methylalkohol Brom gegen Methoxyl aus.

$$R.CHBr.CHBr.CH_3 \xrightarrow{H_2O} R.CH(OH).CHBr.CH_3$$

$$R.CHBr.CHBr.CH_3 \xrightarrow{CH_3OH} R.CH(OCH_3).CHBr.CH_3$$

Beim Isoeugenoläthylätherdibromid tritt allerdings bei der Einwirkung von wässriger Acetonlösung eine Ausnahme auf, indem dasselbe mit der Zeit zwei Bromatome an Wasser abgiebt. Leider ist es nicht möglich, das Reactionsproduct in reiner Form zu erhalten, da dasselbe eine nicht fest werdende Schmiere ist. Die Abgabe von Brom konnte nur indirect durch Bestimmung des im Wasser enthaltenen Bromwasserstoffs ermittelt werden. Die Einwirkung von

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 198 [1896].

[2]) Diese Berichte 36, 1184 [1903]. [3]) Ann. d. Chem. 329, 1 [1903].

Diese Berichte 35, 114 [1902].

Methylalkohol verläuft dagegen in der oben formulirten Art und Weise; es wird ein Brom gegen Methoxyl ausgetauscht.

Beim Monobrom- und Dibrom-Aethylisoeugenoldibromid erhält man sowohl bei der Einwirkung von Wasser als auch von Methylalkohol schön krystallisirende Verbindungen, welche sich als gebromte Propylalkohole resp. deren Methyläther nach der oben angeführten Formel erwiesen.

Zum Unterschied von den Zincke'schen Beobachtungen konnten dagegen beim Behandeln einer ätherischen Lösung der Bromide mit Natriumacetat keine chinonartigen Verbindungen isolirt werden; es war auch keine Gelbfärbung der ätherischen Lösung zu beobachten.

In unserer vorletzten Mittheilung[1]) haben wir schon erwähnt, dass alle Versuche, diese Reactionen durch eine Structurformel unter Anlehnung an die Zincke'sche Chinonformel auszudrücken, gezwungen erscheinen, umsomehr, als die Reactionsfähigkeit der Bromide durch die Anhäufung von Bromatomen im Kern wesentlich beeinflusst wird. Es zeigt sich dies deutlich schon am Dibromäthylisoeugenoldibromid welches bei gewöhnlicher Temperatur weder mit wässriger Acetonlösung noch mit Methylalkohol reagirt. Es ist ein mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade nöthig, um die Reaction auszuführen, sodass das Dibromid sogar aus Methylalkohol umkrystallisirt werden kann. Diese Erscheinung tritt noch deutlicher auf bei den Bromiden des Anethols, wie in nächster Zeit gezeigt werden wird. Es hat eben den Anschein, dass die Reactionsfähigkeit der Bromide aromatischer Propenverbindungen im wesentlichen beeinflusst wird durch die Anwesenheit oder Abwesenheit bestimmter Elemente oder Radicale. Dies hat sich in auffallender Weise in dem Verhalten des Anisyl-phenyl-propens[2]) gezeigt. Diese Verbindung sollte nach den seitherigen Erfahrungen ein Dibromid liefern, welches die bekannte Reactionsfähigkeit gegen Wasser und Alkohol zeigt; dies ist aber nicht der Fall: dieses Propen liefert ein Dibromid, das garnicht beständig ist, sondern sofort nach der Bildung unter Bromwasserstoffabspaltung in eine β-Brompropenverbindung übergeht.

Nach unseren seitherigen Untersuchungen kann man im allgemeinen drei Gruppen von aromatischen Propendibromiden unterscheiden:

Diejenigen der ersten Gruppe verhalten sich normal, d. h. sie sind beständig, lassen sich zum Theil unzersetzt destilliren und reagiren weder mit Wasser noch mit Alkohol. Hierher gehören die Bromide des Phenylpropens und des *o*-Anethols.

---

[1]) Diese Berichte 36, 1184 [1903]. [2]) Diese Berichte 37, 225 [1904].

Die Dibromide der zweiten Gruppe sind überhaupt nicht fassbar, sondern gehen unter Bromwasserstoffabspaltung in gebromte Propene über. Hierher gehören die Bromide des Diphenylpropens, des Phenyl-methyl-propens und des Anisyl-phenyl-propens.

Zu den Dibromiden der dritten Gruppe gehören diejenigen, welche zwar eine gewisse Beständigkeit besitzen, aber mit Wasser und Alkohol leicht reagiren. Solche Verbindungen haben wir in den verschiedenen Isoeugenoläthern und im Anethol.

Experimenteller Theil.

Isoeugenoläthyläther-dibromid.

Die Einwirkung von Wasser auf das nach der im letzten Hefte dieser »Berichte« auf S. 872 mitgetheilten Darstellungsweise erhaltene Dibromid wurde folgendermaassen ausgeführt: Das Dibromid wurde mit wässriger Acetonlösung in einem verschlossenen Gefässe mittels eines Thermostaten auf ca. 40° gehalten. Es wurde nun nach 2 Stunden, dann nach 6 Stunden und nach 20 Stunden der gebildete Bromwasserstoff dadurch bestimmt, dass man in gewogenen Mengen einer Halbmondschale mit etwas Ammoniak zur Trockne eindampfte, den Rückstand mit Wasser und verdünnter Salpetersäure aufnahm, das gebildete Bromion mit Silberion als Bromsilber fällte und die Menge des Letzteren gravimetrisch bestimmte.

1.1825 g nach 2 Stdn. 0.6101 g AgBr = 0.264 g HBr = 22.32 pCt. — 0.938 g nach 6 Stdn. 0.6807 g AgBr = 0.2948 g HBr = 31.42 pCt. — 0.8833 g nach 20 Stdn. 0.8780 g AgBr = 0.3929 g HBr = 44.47 pCt.

Berechnet für Bildung von 2 Mol. HBr = 46.02 pCt.

Die Einwirkung von Methylalkohol erfolgte in der Weise, dass man das Bromid in der Kälte in Methylalkohol löste, und diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunsten liess. Hierbei hinterblieb ein aus mikroskopisch kleinen Krystallen bestehendes Product, welches sich wegen seiner leichten Löslichkeit in dem gebräuchlichen Lösungsmittel schwer reinigen liess. Schmp. 69—70°.

0.1676 g Sbst.: 0.3186 g CO_2, 0.0947 g H_2O. — 0.1444 g Sbst.: 0.0912 g AgBr.

$C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OCH_3).CHBr.CH_3$.

Ber.	C 51.86,	H 6.17,	Br 26.47.
Gef.	» 51.86,	» 6.32,	» 26.88.

Monobrom-äthylisoeugenol-dibromid.

Die Darstellung dieses Tribromids[1]) geschah nach der von Portmann[2]) angegebenen Weise aus dem Monobromäthyleugenoldibromid.

[1]) Der Kürze halber bezeichnen wir die Dibromide der Mono- und Dibrom-Isoeugenols als Tri- und Tetra-Bromide.

[2]) Dissertation Rostock 1897.

welchem mit Zinkstaub die beiden Bromatome der Seitenkette entzogen wurden. Das dadurch entstandene Monobromäthyleugenol lagert sich mit alkoholischem Kali leicht in das Monobromäthylisoeugenol um, welches begierig ein Mol. Brom addirt und das Monobromäthylisoeugenoldibromid liefert. Leider war es nicht möglich, diese Verbindung in krystallinischem Zustand zu erhalten. Es wurde deshalb das im Vacuum getrocknete Oel mit wässriger Acetonlösung bei gewöhnlicher Temperatur behandelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Acetons war das Wasser mit einer Schicht von Krystallen bedeckt, welche, nach dem Absaugen aus Alkohol umkrystallisirt, in schönen, farblosen Blättchen erhalten wurden. Diese Verbindung erwies sich als ein 2-Brom-3-methoxy-4-äthoxy-1-α-oxy-β-brompropylbenzol, $C_6H_3(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OH).CHBr.CH_3$. Schmp. 106—107°.

0.2367 g Sbst.: 0.3400 g AgO_2, 0.0885 g H_2O. — 0.1817 g Sbst.: 0.1859 g AgBr. — 0.1157 g Sbst.: 0.1196 g AgBr.

Ber. C 39.13, H 4.35, Br 43.48.
Gef. » 39.18, » 4.18, » 43.54, 43.98.

Der Methyläther dieses Alkohols lässt sich leicht erhalten, wenn man das Monobromäthylisoeugenoldibromid in der Kälte in Methylalkohol löst und den Methylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt. Hierbei hinterblieb eine Krystallmasse, welche aus Alkohol in schönen, farblosen Krystallen erhalten werden konnte. Schmp. 63—64°.

0.237 g Sbst.: 0.3515 g CO_2, 0.0925 g H_2O. — 0.2813 g Sbst.: 0.2788 g AgBr.

$C_6H_2Br(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OCH_3).CHBr.CH_3$.
Ber. C 40.84, H 4.71, Br 41.88.
Gef. » 40.44, » 4.37, » 42.17.

Dibrom-äthylisoeugenol-dibromid.

Zur Darstellung des bis jetzt noch unbekannten Dibromids des Dibromäthylisoeugenols benutzten wir den oben beschriebenen Weg, welcher zu dem Tribromid geführt hatte. Das Dibromäthyleugenol, welches der Eine von uns schon früher[1]) durch Behandeln des Dibromäthyleugenoldibromids mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung erhalten hatte, lagert sich leicht durch ca. 2-stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das Dibromäthylisoeugenol um. Dieses Letztere bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, lange Nadeln, welche eine stark anhaftende, schwach-rosa Farbe zeigen. Sie sind in Alkohol, Petroläther, Benzol löslich. Schmp. 79.5°.

[1]) Diese Berichte 28, 2086 [1895].

0.2611 g Sbst.: 0.3879 g CO_2, 0.0931 g H_2O. — 0.2053 g Sbst.: 0.2216 g AgBr.

$C_6H_2Br_2(OCH_3)(OC_2H_5).CH:CH.CH_3$.

Ber. C 41.11, H 4.00, Br 45.71.
Gef. » 40.53, » 3.99, » 45.93.

Das so erhaltene Dibromäthylisoeugenol addirt leicht Brom; die Addition wurde in Chloroformlösung ausgeführt; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb ein dickflüssiges Oel, welches beim Anreiben mit Petroläther erstarrte. Aus Petroläther umkrystallisirt, wurde das Tetrabromid in farblosen Krystallen vom Schmp. 70 — 71° erhalten.

0.2300 g Sbst.: 0.2415 g CO_2, 0.0543 g H_2O. — 0.3084 g Sbst.: 0.4571 g AgBr.

$C_6HBr_2(OCH_3)(OC_2H_5).CHBr.CHBr.CH_3$.

Ber. C 28.24, H 2.74, Br 62.74.
Gef. » 28.65, » 2.64, » 63.08.

Gegen Wasser zeigte sich das Tetrabromid in der Kälte beständig; erst durch Erwärmen auf dem Wasserbade konnte eine Einwirkung erzielt werden. Das Reactionsproduct wurde aus Petroläther umkrystallisirt und in Form farbloser Krystalle erhalten. Schmp. 102—103°. Es ist ein 2.5-Dibrom-3-methoxy-4-äthoxy-1-α-oxy-β-brompropyl-benzol.

0.3618 g Sbst.: 0.4197 g CO_2, 0.1016 g H_2O. — 0.3387 g Sbst.: 0.4279 g AgBr.

$C_6HBr_2(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OH).CHBr.CH_3$.

Ber. C 32.21, H 3.35, Br 53.69.
Gef. » 31.68, » 3.14, » 53.76.

Methylalkohol wirkt auf das Tetrabromid erst beim anhaltenden Kochen ein, dann bleibt aber beim Abdampfen desselben ein dickflüssiges Oel zurück, welches beim Anreiben mit Petroläther erstarrt. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich und bildet aus Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 63—64°.

0.2423 g Sbst.: 0.2975 g CO_2, 0.0829 g H_2O. — 0.2930 g Sbst.: 0.3594 g AgBr.

$C_6HBr_2(OCH_3)(OC_2H_5).CH(OCH_3).CHBr.CH_3$.

Ber. C 33.84, H 3.69, Br 52.06.
Gef. » 33.42, » 3.83, » 52.20.

Stuttgart, März 1904. Laboratorium für allgemeine Chemie der königl. technischen Hochschule.

173. D. Vorländer und Heinrich von Liebig: Ueberführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans.

[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf Dibenzalaceton[1]) haben Vorländer und M. Schroedter verschiedene Substanzen erhalten, von denen besonders das Ketoenol $C_{17}H_{14}O_2$ eingehender beschrieben wurde. Da das Ketoenol beim Kochen mit Kalilauge in Desoxybenzoïn und in einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$ von der Zusammensetzung des 7-Methylstilbens überging, so war anzunehmen, dass die beiden β-Kohlenstoffatome des Dibenzalacetons sich bei der merkwürdigen Reaction miteinander vereinigt haben:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH:CH \\ C_6H_5.CH:CH \end{matrix} > CO \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.C.C \\ \vdots \\ C_6H_5.C.C \end{matrix} > CO.$$

Es ist uns jetzt der Nachweis gelungen, dass diese Auffassung zutreffend ist. Das Ketoenol liefert bei gemässigter Oxydation mit Chromsäure oder mit Permanganat ein Keton und eine Ketonsäure. Das Keton erwies sich als Benzil; die Säure wurde als Desylessigsäure charakterisirt, welche beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Desoxybenzoïn, Acetophenon, Benzoësäure und Oxalsäure zerfällt. Die Eigenschaften des Ketoenols als schwache Säure, die Fähigkeit zur Bildung einer Monobenzalverbindung, sowie die Beziehungen zum Benzil und der Desylessigsäure veranschaulichen wir durch folgende Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH - CH_2 \\ \vdots \\ C_6H_5.C{=}C(OH) \end{matrix} > CO.$$

Die Verbindung ist demnach isomer mit dem von Japp[2]) und seinen Mitarbeitern untersuchten Anhydracetonbenzil, welchem die sauren Eigenschaften fehlen, wie die Formel zeigt[3]):

$$\begin{matrix} C_6H_5.C(OH).CH_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ C_6H_5.C \qquad\quad CH \end{matrix} > CO.$$

Beide Verbindungen, das Ketoenol aus Dibenzalaceton und das Anhydracetonbenzil sind als Derivate desselben ringförmigen Kohlen-

[1]) Diese Berichte 36, 1490 [1903].

[2]) Diese Berichte 18, 179 [1885]: Chem. Centralbl. 1887, I, 386; 1896, II, 171.

[3]) Diese Berichte 34, 1632 [1901].

wasserstoffes anzusprechen. Wir haben dies auch dadurch festgestellt, dass beide durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure in das gleiche Diphenylcyclopentan[1]), $C_{17}H_{18}$, (Schmp. 47°),

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH_2 \\ C_6H_5.CH.CH_2 \end{matrix}\!\!>CH_2,$$

übergeführt wurden.

Der als 7-Methylstilben bezeichnete Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{14}$, der aus der Spaltung des Ketoenols mit concentrirter Kalilauge hervorgeht[2]), ist von Klages[3]) und vor kurzem auch von Hell[4]) in anderer Weise dargestellt worden. Wir zweifeln nicht, dass unser Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{14}$, und das Dibromid, $C_{15}H_{14}Br_2$, identisch sind mit den entsprechenden Verbindungen aus Desoxybenzoïn und Methylmagnesiumjodid bezw. aus Acetophenon und Benzylmagnesiumchlorid, obgleich geringe Abweichungen in den Schmelzpunktsangaben bestehen; Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes 81°, bezw. 82—83°; Schmelzpunkt des Dibromids 127° unter Zersetzung bezw. 134—135°.

174. D. Vorländer und O. Apelt: Darstellung von Indol aus Indoxyl.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Das Indol ist trotz der interessanten Synthesen, welche im Laufe der Jahre bekannt geworden sind, noch immer ein recht schwer zugänglicher Körper. Wir möchten daher die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass man Indol mit guter Ausbeute durch Reduction von Indoxylsäure oder von Indoxyl in alkalischer Lösung darstellen kann. Das Hydroxyl des Indoxyls wird bei der Reduction durch Wasserstoff ersetzt. Dieser Weg schliesst sich an die zuerst von A. von Baeyer aufgefundene Darstellungsmethode des Indols durch Zinkstaubdestillation[5]) an, vermeidet jedoch die durch hohe Temperatur bedingte Zersetzung des Indoxyls.

Wir erhitzen eine Lösung von 10 g Indoxylsäure-Natronschmelze[6]) in 100 ccm Wasser unter Luftabschluss zum Sieden, um die Indoxyl-

[1]) Japp, Burton und Lander, loc. cit.
[2]) Diese Berichte 36, 1495 [1903]. [3]) Diese Berichte 35, 2648 [1902].
[4]) Diese Berichte 37, 458 [1904].
[5]) Ann. d. Chem., Suppl. 7, 56 [1871].
[6]) Vergl. diese Berichte 35, 1702 [1902].

säure in Indoxyl zu verwandeln, und tragen in die auf 60—70° abgekühlte Lösung Natriumamalgam ein, bis eine Probe der Flüssigkeit sich an der Luft nicht mehr blau färbt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt und im Kohlendioxydstrom mit Wasserdampf destillirt. Das Indol geht theils krystallinisch über (Schmp. 52°), theils bleibt es im Destillat gelöst und kann als Pikrat abgeschieden werden. Man erhält im Ganzen etwa 55 pCt. vom Gewicht des Indigos, der sich aus der wässrigen Lösung der angewandten Indoxylsäureschmelze durch Luft ausblasen lässt.

Ebenso leicht verläuft die Reduction des Indoxyls, wenn man in die kochende, mit Kalilauge verdünnte Lösung der Indoxylsäureschmelze Zinkstaub einträgt. Etwas geringer war die Ausbeute an Indol, als die Indoxylsäure reducirt wurde, bevor sie in Indoxyl übergeführt war. Im Rückstande von der Wasserdampfdestillation befinden sich andere Reductionsproducte des Indoxyls, welche wir noch nicht untersucht haben.

Die Indoxylsäure-Natronschmelze war aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure und Natriumhydroxyd nach Heumann bereitet worden und enthielt eine kleine Menge Indol (2 pCt. des Indigos).

Aus *N*-Methylindoxylsäure[1]) haben wir durch Reduction in alkalischer Lösung das ölige *N*-Methylindol[2]) gewonnen.

---

175. Arthur Stähler und Bruno Denk: Ueber das Zirkoniumtetrajodid, ZrJ_4.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. März 1904.)

Bei der Analogie zwischen Zirkonium und Titan war zu vermuthen, dass das Zirkonjodid in noch höherem Maasse als das entsprechende Bromid und Chlorid gegen Feuchtigkeit empfindlich sein würde. Mit dieser Voraussetzung harmoniren aber nicht einige Angaben, welche vor etwa acht Jahren[3]) Dennis und Spencer über das von ihnen zuerst erhaltene Zirkontetrajodid machen.

[1]) Diese Berichte 35, 1700 [1902]. Der dort genannte, bei 88° schmelzende Indoxylsäureester ist der Aethylester der *N*-Methylindoxylsäure; vergl. Diss. von M. Popp [1902] und von O. Apelt [1904].

[2]) E. Fischer und Hess, diese Berichte 17, 562 [1884]; Lipp, ebenda 17, 2510 [1884].

[3]) Journ. Amer. Soc. 20, 321 [1896]; Chem. Centralbl. 1896 II, 651.

Diese Forscher leiteten 3—4 Stunden bei Rothgluth Jodwasserstoff über metallisches Zirkonium, das aus Kaliumzirkoniumfluorid und Natrium dargestellt worden war, jedoch nach ihren eigenen Angaben noch Eisen und Natrium enthielt. Hierbei erhielten sie zunächst ein gelbbraunes Sublimat, das sie aber nicht näher untersuchten. Mit steigender Temperatur verschwand allmählich die braune Färbung, und es blieb ein weisses, amorphes, kein Zirkonium, sondern nur Eisen und Jod enthaltendes Sublimat zurück. Kurz bevor der Ofen die eigentliche Rothgluth erreichte, trat ein weisses, krystallinisches Sublimat auf, dessen Analyse auf die Formel ZrJ_4 stimmte. Angaben, wie sie dieses Sublimat von dem zuerst erwähnten amorphen Sublimat, die doch beide nebeneinander in demselben Rohr befindlich waren, getrennt haben, machten die Verfasser nicht. Sie beschrieben dann das Zirkontetrajodid als ein weisses, krystallinisches (Würfel), schwerflüchtiges Pulver, das in Wasser, verdünnten Säuren und Schwefelkohlenstoff unlöslich wäre. Auch heisses Wasser wirkte merkwürdigerweise nicht ein. Dagegen wurde es durch concentrirte Salpetersäure theilweise, durch concentrirte Schwefelsäure vollständig zersetzt. Dennis und Spencer machten zwar auf dieses von dem Chlorid und Bromid abweichende Verhalten ihres Zirkontetrajodides aufmerksam, glaubten aber in ihm eine Beziehung zu dem Zirkontetrafluorid zu finden, das von Deville[1]) ebenfalls als eine farblose, in Wasser und Säuren unlösliche, bei Weissgluth flüchtige Masse beschrieben worden war.

Mit Rücksicht auf diese Angaben schien es uns von Interesse, die Darstellung des Zirkontetrajodides von neuem zu unternehmen. Unsere Untersuchung führte nun zu ganz anderen Resultaten. Es zeigte sich, dass das Zirkontetrajodid ein vollkommenes Analogon zu dem Chlorid und Bromid ist und, wie zu erwarten war, mit Wasser noch lebhafter als jene reagirt.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir theils metallisches Zirkonium, das in ausgezeichneter Qualität von der Firma de Haën in den Handel gebracht wird, theils Zirkoncarbid, das wir nach Moissan[2]) wie folgt bereiteten.

Zirkonmineral wurde im elektrischen Ofen, mit Zuckerkohle vermengt (200 Zircon. 60 Kohle), zum Rohcarbid, dieses im Chlorstrom in das Chlorid umgewandelt. Letzteres lieferte aus starker Salzsäure mehrfach umkrystallisirtes, eisenfreies Oxychlorid, $ZrOCl_2.8H_2O$. Daraus wurde dann mit Ammoniak die Metazirkonsäure $ZrO(OH)_2$

[1]) Deville und Caron, A. Ch. [4] 5, 109.

[2]) Moissan und Lengfeld, Compt. rend. 122, 651; 116, 1222; Chem. Centralbl. 1896 I. 887; 1893 II, 191.

und aus ihr durch Glühen das Oxyd ZrO_2 gewonnen. Dieses ergab dann, erneut im elektrischen Ofen mit Zuckerkohle geschmolzen, ein ganz reines, vollständig eisenfreies Zirkoncarbid.

Erhitzte man dieses oder das metallische Zirkonium auf einem Porzellanschiffchen in einem Jenenser Rohr unter Vorlegung mehrerer Kugelröhren im Jodwasserstoff-Strome, so trat bei Verwendung von Carbid gegen 490°, von Metall gegen 340° eine lebhafte Reaction ein unter Bildung eines rostbraunen Sublimates, das von Jodkryställchen durchsetzt war. Der Jodwasserstoff war, wie üblich, aus 10 Theilen Jod, 5 Theilen rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 Theil rothem Phosphor hergestellt und sorgfältigst mit Calciumjodid und Phosphorpentoxyd getrocknet. Vor dem Erhitzen hatte man den Apparat durch einen Strom trocknen Wasserstoffs völlig von Luft und Feuchtigkeit befreit. Trotzdem bildeten sich auf dem im Schiffchen befindlichen Metall bezw. Carbid mitunter winzige Häutchen von nichtflüchtigem Zirconoxyd. Ein weisses, krystallinisches Sublimat von ZrJ_4 haben wir dagegen nie beobachtet.

Als das Rohr nach beendeter Reaction im Jodwasserstoff-Strom erkaltet und dann der Jodwasserstoff durch Wasserstoff verdrängt worden war, wurde das Jodid zur Entfernung des beigemengten freien Jodes mit trocknem Benzol in einem Schiessrohr bei 100° mehrere Stunden unter Schütteln digerirt. Das in der Jodlösung suspendirte Tetrajodid wurde dann in einer Wasserstoffatmosphäre in einem mit trocknem Asbest beschickten Filterrohr mit Benzol gewaschen, abgesogen und im Rohre selbst getrocknet.

Zur Analyse wurde die Substanz in dem geschlossenen Filterrohr gewogen und unter einer Aetherschicht mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure und Natriumsulfit zugesetzt waren, vorsichtig in Lösung gebracht. Nach dem Wegkochen des Aethers wurde das Zirkonium durch Ammoniak als Hydroxyd abgeschieden und als Oxyd ZrO_2 gewogen; im Filtrate wurde das Jod nach Zusatz von Salpetersäure als AgJ gefällt.

0.2532 g Sbst.: 0.0492 g ZrO_2, 0.3956 g AgJ. — 0.2567 g Sbst.: 0.0533 g ZrO_2.

ZrJ_4.	Ber. Zr 15.14,		J 84.85.
	Gef. » 14.40,	15.35,	» 84.42.

Das wasserfreie Zirkoniumtetrajodid stellt ein rothbraunes, unter dem Mikroskop gelbes, krystallinisches Pulver dar, das an der Luft stark raucht und von Wasser und Säuren unter lebhafter Reaction gelöst wird. Mit Alkohol tritt ebenfalls lebhafte Reaction ein, indem Zirkonsäure und Jodäthyl gebildet werden. In Benzol und Schwefelkohlenstoff löst es sich schwach. Leichter ist es in absolutem Aether löslich, und zwar mit gelber Farbe, indem sich zunächst ein gelbes,

an der Luft rauchendes Aether-Additionsproduct bildet. Die Analyse dieses Körpers ergab wegen seiner Zersetzlichkeit noch kein constantes Resultat. Da das Zirkonchlorid, wie wir uns überzeugt haben, mit Aether in ähnlicher Weise reagirt, so werden wir diese Aetherproducte im Zusammenhang untersuchen. Aus der wässrigen Lösung des Tetrajodides scheiden sich beim Einengen und Sättigen mit Jodwasserstoff in der Kälte Nadeln des weiter unten zu beschreibenden Oxyjodides ab. Leitet man in die ätherische Lösung des Tetrajodides Ammoniak ein, so bilden sich Producte, die je nach der Temperatur 4 Mol. Ammoniak oder 8 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. ZrJ_4 zu enthalten scheinen. Mit Propylamin ergiebt das Tetrajodid in ätherischer Lösung ebenfalls einen Niederschlag. Diese und weitere Reactionen (Verhalten gegen Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, flüssiges Ammoniak etc.) des Zirkontetrajodides beabsichtigen wir, noch näher zu studiren, und werden später darüber berichten.

Zirkoniumoxyjodid, $ZrOJ_2.8H_2O$.

Während man die Oxyverbindungen des Zirkonium-Chlorids und -Bromids schon seit einiger Zeit kennt, sind Versuche, ein einwandfreies Oxyjodid von constanter Zusammensetzung zu erhalten, bisher vergeblich gewesen[1]). Die letzten Forscher, die sich darum bemüht haben, sind Venable und Baskerville[2]) Sie lösten frisch gefällte Zirconsäure in Jodwasserstoffsäure, dampften über concentrirter Schwefelsäure oder Calciumchlorid ein und erhielten sehr hygroskopische, durch Jod stark gefärbte Nadeln, aus denen sich das beigemengte Jod nicht entfernen liess.

Wir gelangten auf folgenden beiden Wegen zu einem Zirkoniumoxyjodid, $ZrOJ_2.8H_2O$. Entweder behandelten wir das von uns dargestellte Zirkontetrajodid mit Wasser, oder wir lösten das Zirkonhydroxyd in starker Jodwasserstoffsäure. In beiden Fällen wurde die Lösung durch Asbest filtrirt und im Kohlensäurestrom eingedampft, worauf beim Erkalten Nadeln anschossen, die auf Thon über Kalk kurze Zeit getrocknet, dann durch Schütteln mit Aether vom Jod befreit und schliesslich über Kalk gänzlich getrocknet wurden. Das Zirkonium und Jod bestimmten wir wie beim Tetrajodid. Zur Wasserbestimmung wurde die Substanz im Verbrennungsrohr über Bleichromat erhitzt und das Wasser im Chlorcalciumrohr gewogen.

0.3006 g Sbst.: 0.0750 g ZrO_2. — 0.1740 g Sbst.: 0.1618 g AgJ. — 0.2740 g Sbst.: 0.0774 g H_2O.

---

[1]) Vergl. Mellis, Zeitschr. für Chem. 1870, 296; Hinsberg, Ann. d. Chem. 239, 253 [1887].

[2]) Journ. Amer. Soc. 20, 231 [1898]; Chem. Centralblatt 1898 II, 87.

$ZrOJ_2 . 8 H_2O$. Ber. Zr 17.96, J 50.26, H_2O 28.57.
Gef. » 18.44, » 50.24, » 28.21.

Die schön ausgebildeten, vollkommen farblosen Nadeln sind sehr hygroskopisch und in Wasser und Alkohol leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht den bekannten Verbindungen $ZrOCl_2 . 8 H_2O$ und $ZrOBr_2 . 8 H_2O$. Beim Erhitzen wird das Hydrat in Wasser, Jodwasserstoff und Zirkonoxyd gespalten.

176. W. Dilthey und F. Eduardoff: Ueber die Darstellung von Phenylsiliciumverbindungen.

(Eingegangen am 9. März 1904.)

Eine vorläufige Mittheilung von F. St. Kipping[1]) über die Alkylirung des Siliciumtetrachlorids mit Hülfe des Grignard'schen Reagens veranlasst uns, den Beginn unserer Bearbeitung desselben Gegenstandes schon jetzt zu veröffentlichen.

Zweck unserer Arbeit war, Monoalkylsiliciumchloride mit 1.3-Diketonen in Reaction zu bringen, und da dieselben nach den vorliegenden Methoden nicht bequem zu beschaffen sind, suchten wir uns die Arbeit mit Hülfe von Organomagnesiumverbindungen zu erleichtern. Wir haben auf diese Weise, ähnlich wie P. Pfeiffer und K. Schurmann[2]) beim Zinn, ziemlich leicht Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumderivate erhalten. Da diese Producte auch in neuerer Zeit von Kipping und Lloyd[3]) einer eingehenden Beschreibung unterzogen worden sind, bringen wir nur die neu aufgefundenen Thatsachen.

Es gelingt, mit Hülfe von Phenylmagnesiumbromid drei Chloratome des Siliciumchlorids nach einander durch den Phenylrest zu ersetzen (Tetraphenylsilicium haben wir bisher noch nicht beobachtet), jedoch verläuft die Reaction keineswegs glatt, indem immer Gemische entstehen, so haben wir z. B. aus 90 g Siliciumtetrachlorid nur 15—20 g Phenylsiliciumchlorid, $C_6H_5SiCl_3$, erhalten können, wenn die theoretische Menge Grignard'sches Reagens in Anwendung gebracht wurde. Ferner fiel uns auf, dass wir Tetraphenylsilicium nicht erhalten konnten, wenigstens haben wir dasselbe auch nach 3-tägigem Kochen von 1 Mol.-Gew. $SiCl_4$ mit 8 Mol.-Gew. C_6H_5MgBr nicht beobachtet. In letzterem Falle entsteht hauptsächlich Triphenylsilicol, $(C_6H_5)_3Si.OH$, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Li-

[1]) Proc. chem. Soc. 19, 15 [1904].
[2]) Diese Berichte 37, 319 [1904]. [3]) Trans. chem. Soc. 1901, 449.

groïn bei 155° (uncorr.) schmolz[4]), während Polis 139—141°[5]), Kipping und Lloyd[6]) 148° angeben.

Einen Körper vom Schmp. 139° haben wir ebenfalls erhalten, derselbe stellte sich jedoch als das bisher noch unbekannte Diphenylsilicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$, heraus. Das Polis'sche Product war daher wahrscheinlich mit diesem Körper verunreinigt, da auch wir beobachtet haben, dass Gemische beider Silicole auch nach wiederholtem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt zeigten.

Das Diphenylsilicol ist in der Reihe der sauerstoffhaltigen Mono- bis Tri-Phenylsiliciumverbindungen der erste aus organischen Lösungsmitteln krystallisirende Repräsentant. Es enthält zwei an ein und dasselbe Siliciumatom gebundene Hydroxylgruppen, denn durch Wasserabspaltung entsteht Diphenylsilicon, $(C_6H_5)_2SiO$. Mit dem Auftreten der Siliconylgruppe $>SiO$ verschwindet zugleich die Fähigkeit zu krystallisiren. Anhydridartig gebundener Sauerstoff ruft diese Erscheinung nicht hervor.

Folgende Tabelle erläutert die Eigenschaften der erwähnten Verbindungen:

$Si(OH)_4$ $- H_2O$ = SiO_2, unschmelzbar bis 300°, unlöslich in Aether	$C_6H_5.Si(OH)_3$ (unbekannt) $- H_2O$ = $C_6H_5.SiOOH$ Schmp. 92°, löslich in Aether, gelatinös	$(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ Schmp. 139°, löslich in Aether, lange Nadeln $- H_2O$ = $(C_6H_5)_2SiO$ Schmp. 109°?, löslich in Aether, gelatinös	$(C_6H_5)_3.SiOH$ Schmp. 155°, löslich in Aether, kurze Prismen $- H_2O$ = $(C_6H_5)_3Si > O < Si(C_6H_5)_3$ Schmp. 222°, löslich in Aether, glänzende Krystalle

Triphenylsilicol, $(C_6H_5)_3Si.OH$.

Zu einer absolut ätherischen Lösung von 8 Mol.-Gew. Phenylmagnesiumbromid lässt man langsam 1 Mol.-Gew. Siliciumtetrachlorid zufliessen, wobei man darauf achtet, dass keine allzu stürmische Reaction eintritt. Nach etwa 2-stündigem Stehen in der Kälte beginnt man mit Erhitzen auf dem Wasserbade, welches man drei Tage hindurch fortsetzt. Den grünen, schleimigen Kolbeninhalt versetzt man nach dem Abgiessen von zurückgebliebenen Magnesiumresten mit angesäuertem Eiswasser und lässt die abgehobene ätherische Schicht verdunsten. Der stark durch Phenol und etwas durch Diphenyl verun-

[4]) Alle Schmelzpunkte sind bei raschem Erhitzen gefunden worden.

[5]) Diese Berichte 19, 1019 [1886]. [6]) loc. cit.

reinigte Rückstand wird so lange aus hochsiedendem Ligroïn umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöht. (Unreine Producte beginnen manchmal schon bei 140° zu schmelzen.) So erhält man farrnkrautartig verwachsene Prismen vom Schmp. 155°.

Analyse: Zur Siliciumbestimmung wurde die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht.

0.1781 g Sbst.: 0.5101 g CO_2, 0.0933 g H_2O. — 0.1068 g Sbst.: 0.0233 g SiO_2. — 0.1606 g Sbst.: 0.0347 g SiO_2.

$C_{18}H_{16}OSi$. Ber. C 78.15, H 5.79, Si 10.28.
Gef. » 78.11, » 5.82, » 10.26, 10.16.

Diphenylsilicol, $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$.

Dieser Körper entsteht immer als Hauptproduct, wenn man die Reagentien nur kurze Zeit auf einander einwirken lässt. Nach vielen Versuchen haben wir folgende Bedingungen als zweckmässig gefunden:

Zu 17 g in absolutem Aether gelöstem Pphenylmagnesiumbromid lässt man unter Kühlung eine ätherische Lösung von 8 g Siliciumtetrachlorid allmählich zufliessen. Die Masse überlässt man dann bei Zimmertemperatur sich selbst, bis eine grünliche Ausscheidung sich nicht weiter vermehrt, was in der Regel nach einigen Stunden der Fall ist. Alsdann giesst man vom Magnesium ab in angesäuertes Eiswasser und krystallisirt den nach Verdunsten der ätherischen Schicht erhaltenen Rückstand aus Benzol um. Ausbeute 25—30 pCt. des angewandten Chlorids. Schöne, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 138—139°. Dieselben sind leicht löslich in Aether und Chloroform, schwer in Benzol und Ligroïn (Sdp. 100—130°) und unlöslich in Wasser. Sie können ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden. Beim Schmelzen verlieren sie 1 Mol. Wasser, dabei in eine zähe, beim Abkühlen gelatinös erstarrende Masse übergehend. Diese ist bedeutend kohlenstoffreicher, kann nicht krystallisirt werden und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. (Sie läuft beim Erhitzen zwischen 100° und 110° im Röhrchen zusammen.) Wir halten sie daher für das bereits von Kipping und Lloyd beschriebene Diphenylsilicon, $(C_6H_5)_2SiO$, für welches der unscharfe Schmp. 109° angegeben wird[1]).

Analyse: Die Wasserbestimmung durch Erhitzen lieferte nicht immer constante Werthe, da die Substanz das Wasser oft hartnäckig zurückhält, bei längerem Erhitzen auf höhere Temperatur jedoch leicht durch Verflüchtigung an Gewicht verliert. Wir haben die Bestimmung in einem längeren Glasröhrchen ausgeführt und bis zur Gewichtsconstanz, die meist nach 3 Stunden erreicht ist, auf 140° erhitzt.

[1]) loc. cit.

0.1029 g Sbst.: 0.2495 g CO_2, 0.0508 g H_2O. — 0.1001 g Sbst.: 0.2441 g CO_2, 0.0522 g H_2O. — 0.1029 g Sbst.: 0.2525 g CO_2, 0.0536 g H_2O. — 0.1018 g Sbst.: 0.0286 g SiO_2. — 0.1420 g Sbst.: 0.0395 g SiO_2. — 0.1135 g Sbst. verloren 0.0103 g H_2O. — 0.1141 g Sbst. verloren 0.0177 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3Si$.	Ber. C 66.54,	H 5.55.	
	Gef. » 66.13, 66.51, 66.92,	» 5.49, 5.79, 5.79.	
	Ber. Si 13.12,	H_2O 8.32.	
	Gef. » 13.21, 13.08,	» 9.07, 8.27.	

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Zürich, Chem. Inst. d. Universität.

177. Heinrich Wieland: Beiträge zur Kenntniss aromatischer Ketone[1]).

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wisschenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. März 1904.)

Für Versuche, zu Allen-Verbindungen der aromatischen Reihe zu gelangen, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. J. Thiele hin unternahm, wurden verschiedene Ketone der aromatischen und zwar der Diphenylpropanreihe zu Ausgangskörpern gewählt: Es sollten mittels Chlorphosphor die entsprechenden Ketochloride dargestellt und daraus in geeigneter Weise 1 oder 2 Mol. Salzsäure abgespalten werden[2]). Geeignet dazu erschienen 3 Typen:

1. Das Dibenzylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$
$\to C_6H_5.CH_2.CCl_2.CH_2.C_6H_5 \to C_6H_5.CH_2.CCl{:}CH.C_6H_5$
$\to C_6H_5.CH{:}C{:}CH.C_6H_5$.

2. Das Benzalacetophenon, $C_6H_5.CH{:}CH.CO.C_6H_5$
$\to C_6H_5.CH{:}CH.CCl_2.C_6H_5 \xrightarrow{.HCl} C_6H_5.CH{:}C{:}CCl.C_6H_5$.

3. Das Dibenzoylmethan, $C_6H_5.CO.CH_2.CO.C_6H_5$
$\to C_6H_5.CCl_2.CH_2.CCl_2.C_6H_5 \to C_6H_5.CCl_2.CH{:}CCl.C_6H_5$
$\to C_6H_5.CCl{:}C{:}CCl.C_6H_5$.

Es sei gleich zu Anfang bemerkt, dass die Versuche zu keinem positiven Resultat führten; es gelang zwar, vom Dibenzylketon aus auf dem skizzirten Wege zu einem Kohlenwasserstoff von der erwarteten Zusammensetzung $C_{15}H_{12}$ zu kommen, allein in so geringer

[1]) Vergl. die Dissertation des Verfassers, München 1901.

[2]) Nach Ausführung dieser Arbeit hat unabhängig von mir O. Dimroth in ähnlicher Weise versucht, von Ketocarbonsäureestern aus zu Allencarbonsäuren zu gelangen (diese Berichte 36, 2238 [1903]).

Menge, dass sich eine Entscheidung, ob wirklich Diphenylallen, $C_6H_5.CH:C:CH.C_6H_5$., oder aber Phenyl-benzyl-acetylen, $C_6H_5.C \vdots C.C.CH_2.C_6H_5$. vorlag, nicht treffen liess.

Die Ketone der Form 2 und 3 reagirten mit Chlorphosphor nicht in der gewünschten Weise; der Typus des Benzalacetophenons gab keine isolirbaren Producte, und in dem des Dibenzoylmethans liess sich nur ein Sauerstoffatom durch Chlor ersetzen[1]). Auch die Einführung von Nitrogruppen in einen Benzolkern, die in der Erwartung, besser krystallisirende Derivate zu erhalten, vorgenommen wurde, änderte an diesem Ergebniss nichts.

Im Anschluss an diese Versuche wurden mit den zur Untersuchung herangezogenen Ketonen noch verschiedene Reactionen nach anderen Richtungen hin ausgeführt. Unter anderem konnte bei der Darstellung des *p*-Nitrodibenzoylmethans, $NO_2.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$ aus dem Dibromid des *p*-Nitrobenzalacetophenons, $NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$ mittelst alkoholischem Kali der Mechanismus dieser mannichfach angewandten Reaction aufgeklärt werden, indem es gelang, ein wichtiges Zwischenproduct, das entsprechende Acetal, $NO_2.C_6H_4.C(OCH_3)_2.CH_2.CO.C_6H_5$, zu isoliren.

Darüber wird in der folgenden Abhandlung kurz berichtet, während die vorliegende das experimentelle Material der angedeuteten Versuche mit Dibenzylketon enthält. Des weiteren wird die Darstellung des bisher unbekannten Di-isonitrosodibenzylketons, $C_6H_5.C(:N.OH).CO.C(:N.OH).C_6H_5$, und das Condensationsproduct von Dibenzylketon mit Zimmtaldehyd beschrieben. Schliesslich folgt als Anhang die Beschreibung des dimolekularen Benzalacetophenons, das höchst wahrscheinlich das Phenylketon der Truxillreihe,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\dot{C}H.\dot{C}H.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5 \end{array},$$

darstellt.

Dibenzylketon und Phosphorpentachlorid.
1.3-Diphenyl-2-chlor-propylen, $C_6H_5.CH_2.CCl:CH.C_6H_5$.

24 g Dibenzylketon[2]) werden, mit 26 g Phosphorpentachlorid gemischt, einige Stunden unter Wasserkühlung sich selbst überlassen

[1]) Auch das Dibromdibenzylketon $C_6H_5.CHBr.CO.CHBr.C_6H_5$ (Bourcart, diese Ber. 22, 1368 [1889]), dessen Ketochlorid mit Zinkstaub und Alkohol alles Halogen hätte abspalten sollen, war selbst im Einschlussrohr bei 150° mit Phosphorpentachlorid nicht in Reaction zu bringen.

[2]) Zur Darstellung dieses Ketons empfiehlt es sich auf's beste, die Destillation des phenylessigsauren Calciums im Vacuum vorzunehmen; die Ausbeute steigt so auf 60—70 pCt. der Theorie.

und das verflüssigte, röthlich gefärbte Gemenge hierauf bis zur Beendigung der Reaction auf's schwach siedende Wasserbad gesetzt. Nachdem die Salzsäureentwickelung vorüber war, destillirte man im Vacuum das gebildete Phosphoroxychlorid ab und fractionirte den öligen Rückstand einige Male. Schliesslich ging die neue Verbindung, ein hellgelbes Oel, bei 181° (D = 12 mm) constant über.

0.1557 g Sbst.: 0.4493 g CO_2, 0.0817 g H_2O. — 0.2457 g Sbst.: 0.7054 g CO_2, 0.1282 g H_2O. — 0.2052 g Sbst.: 0.1178 g AgCl. — 0.2247 g Sbst.: 0.130 AgCl.

$C_{15}H_{13}Cl$. Ber. C 78.94, H 5.70, Cl 15.35.
Gef. » 78.70, 78,31, » 5.83, 5.79, » 14.05, 14.16[1].

Unter gewöhnlichem Druck destillirt das Oel bei ca. 240° unter theilweiser Zersetzung[2].

Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{12}$.

5 g des beschriebenen Oels werden in 5 ccm Methylalkohol gelöst und mit 10 ccm methylalkoholischen Kalis 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der braune Rückstand mit Eiswasser versetzt und in Aether aufgenommen. Nach der üblichen Behandlung erhält man ein dunkelrothes Oel, das sich nach mehrwöchentlichem Stehen mit weissen Krystallen durchsetzt. Man streicht sie auf Thon und krystallisirt aus Alkohol um, bis der Schmelzpunkt constant bleibt (121.5°).

0.0867 g Sbst.: 0.2951 g CO_2, 0.0487 g H_2O.

$C_{15}H_{12}$. Ber. C 93.75, H 6.25.
Gef. » 92.83, » 6.24.

Der Kohlenwasserstoff bildet ein weisses, sehr voluminöses Pulver, das sich beim Aufbewahren rasch gelb färbt. Die alkoholische Lösung giebt mit Quecksilberchlorid keinen Niederschlag. Weitere Reactionen verboten sich bei der äusserst geringen Ausbeute an dieser Verbindung.

---

[1]) Die ausserordentlich schwierige Zersetzbarkeit solcher ungesättigter Halogenverbindungen bringt stets ein Deficit in der Chlorbestimmung mit sich. Vergl. auch die folgende Abhandlung S. 1152.

[2]) Bei einigen Versuchen wurde das Phosphoroxychlorid mit Wasser zersetzt und das Oel in Aether aufgenommen. Beim Trocknen des Aethers mit Chlorcalcium schied sich ein rein weisser Körper an den Wänden des Gefässes ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 197° schmolz; die Analysenwerthe stimmten noch am ehesten mit der Bruttoformel $C_{30}H_{27}OCl$: C 80.79, H 5.95, Cl 7.89 pCt.

Ebenfalls in geringer Menge wurden bei der Vacuumdestillation des Oels perlmutterglänzende Blättchen einer halogenfreien Verbindung vom Schmp. 145—148° erhalten.

Di-isonitroso-dibenzylketon, $C_6H_5.C(:N.OH).CO.C(:N.OH).C_6H_5$.

Bei Studien über die Reactionsfähigkeit von Methylengruppen hat Schneidewind[1]) vor 15 Jahren versucht, nach der Claisen'schen Amylnitritmethode diesen Körper darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Die Erfahrungen dieses Chemikers bezüglich der grossen Zersetzlichkeit des gesuchten Körpers kann ich nur bestätigen; es gelang mir erst nach einer Reihe vergeblicher Versuche, geringe Mengen davon in reinem Zustand zu erhalten. Man verfährt, wie folgt:

Zu 0.75 g Natrium, in ca. 10 ccm absolutem Alkohol gelöst, giebt man unter Kühlung die Lösung von 3 g Dibenzylketon in 2.2 g Aethylnitrit. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelroth, und nach $^1/_2$-stündigem Stehen ist die Reaction beendet. Man versetzt nun die Lösung mit Wasser, schüttelt so lange mit Aether aus, bis er nicht mehr gefärbt wird, kühlt mit Eisstücken und säuert mit der berechneten Menge Schwefelsäure unter Prüfung mit Tropäolinpapier vorsichtig an. Die nur schwach gefärbte Aetherlösung wird schon beim Trocknen mit Natriumsulfat roth, man muss daher den Aether möglichst bald im Vacuum abdampfen. Es hinterbleibt ein rothes Oel, das man sofort in wenig Chloroform löst. Man lässt an einem kühlen Ort verdunsten und erhält so einen krystalldurchsetzten Rückstand, der sachte auf Thon gestrichen und im Exsiccator getrocknet wird. Die letzten Schmieren werden mit ganz wenig Schwefelkohlenstoff oder Chloroform weggenommen und der kleine verbleibende Rest aus Chloroform umkrystallisirt. Hellgrünliche Blättchen vom Schmp. 133.5°.

0.1722 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{15}H_{12}N_2O_3$. Ber. N 10.44. Gef. N 10.17.

Die Verbindung ist in Aetzalkalien löslich, nicht in Soda.

Condensation von Dibenzylketon mit Zimmtaldehyd.

Der Körper, der bei der Reaction zwischen Dibenzylketon und Zimmtaldehyd unter Austritt von Wasser entstehen sollte (I), gehört

I. $C_6H_5.CH_2.CO$
$\quad C_6H_5.C:CH.CH:CH.C_6H_5$

II. $C_6H_5.CH_2.CO$
$\quad C_6H_5.CH.CH:CH.CH_2.C_6H_5$

der Klasse der α,γ-doppelt ungesättigten Ketone an. Auf Grund der Thiele'schen Arbeiten über 1.4-Additionen[2]) erschien es wohl möglich, dass die Verbindung bei der Reduction unter Addition

[1]) Diese Berichte 22, 852 [1889].

[2]) Ann. d. Chem. 306, 94 u. f.; vergl. auch S. 148.

von Wasserstoff an den Enden des »conjugirten Systems« in ein β-ungesättigtes Keton der Constitution II übergehen könnte; eine solche Verbindung zu erhalten, schien aus verschiedenen Gründen von Interesse[1]). Allein das primäre Condensationsproduct entsprach nicht meinen Voraussetzungen; während der Körper I allen Analogien nach gefärbt sein musste, entstand eine farblose Verbindung von der gleichen Zusammensetzung. Ohne Zweifel haben wir es dabei mit einem Triphenylcyclohexenon,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C.CO - CH.C_6H_5 \\ \quad\;\; \ddot{} \qquad\qquad\;\; \dot{} \\ \qquad\quad CH.CH_2.CH.C_6H_5 \end{array}$$

zu thun.

Beim Versuch, den Körper mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, wurde ein um ca. 50° niedriger schmelzendes Isomeres erhalten; ob dabei die Doppelbindung verschoben worden ist, oder ob, was wahrscheinlicher erscheint, die desmotrope Enolform entstanden ist, liess sich nicht ermitteln.

4 g feingepulvertes Dibenzylketon und 4.8 g Zimmtaldehyd werden in der Kälte mit 5 Tropfen Diäthylamin versetzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Mischung unter Erwärmen, und nach einigen Stunden ist das Ganze zu einem zähen, gelben Harz geworden. Man kocht nun mit wenig Alkohol auf und lässt unter Reiben mit einem Glasstab auskrystallisiren. Um eine befriedigende Ausbeute zu erzielen, dampft man jeweils den Alkohol aus den Laugen wieder ab und wiederholt die geschilderte Procedur. Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Alkohol umkrystallisirt; sie schmilzt dann, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens mit einer Differenz von 10 Graden bei 181—191° unter Zersetzung.

0.148 g Sbst.: 0.4813 g CO_2, 0.0852 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O$. Ber. C 88.88, H 6.17.

Gef. » 88.69, » 6.39.

In Aether, Petroläther, Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode ergab den Werth 316, während sich 324 berechnet (0.2282 g Sbst., 20.1 g Benzol, Erniedrigung 0.19°).

Brom wird ziemlich schwierig addirt; das Additionsproduct ist ein wachsartiger Körper. Permanganat wird von dem Cyclohexenon entfärbt.

Zur Isomerisirung werden 3 g in wenig Alkohol suspendirt und mit 10 g granulirtem Zinn und 10 ccm concentrirter Salzsäure auf dem schwach siedenden Wasserbade eine Stunde erwärmt; dabei tritt

---

1) loc. cit. S. 150 und S. 240.

klare Lösung der Substanz ein. Nach dem Erkalten giesst man auf Eis. filtrirt ab und krystallisirt aus wenig Alkohol um. Man erhält so farblose, glänzende Drusen nadelförmiger Krystalle vom Schmp. 136°.

0.1385 g Sbst.: 0.4502 g CO_2, 0.0785 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O$. Ber. C 88.88, H 6.17.
Gef. » 88.65, » 6.30.

Die Löslichkeit der neuen Verbindung ist erheblich grösser als die der isomeren. Kocht man zu lange mit Zinn und Salzsäure, so erhält man leicht amorphe Producte von collophoniumähnlichem Habitus, die nicht mehr zur Krystallisation zu bringen sind. Die Isomerisirung geht, wenn auch anscheinend langsamer, auch beim Kochen mit Salzsäure allein vor sich; eine Mutterlauge vom ersten Condensationsproduct enthält sogar nach mehrmonatlichem Stehen den umgewandelten Körper.

Das dimolekulare Benzylidenacetophenon.

5 g Keton werden in möglichst wenig Essigsäureanhydrid gelöst, langsam 2 Tropfen mit Essigsäureanhydrid verdünnter Schwefelsäure zugegeben und gut verstopft 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wird in Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel auf der Schüttelmaschine zum Erstarren gebracht. Zur Trennung des neuen Körpers von dem der Hauptmenge nach unveränderten Ausgangsmaterial löst man in wenig Alkohol, lässt abkühlen, bis sich weisse, glänzende Nadeln ausscheiden und saugt ab. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol ist der Körper rein. Schmp. 134°.

0.1093 g Sbst.: 0.3459 g CO_2, 0.058 g H_2O.

$(C_{15}H_{12}O)_2$. Ber. C 86.54, H 5.77.
Gef. » 86.31, » 5.89.

Die Molekular-Gewichtsbestimmung in Benzol ergab 410, während sich 416 berechnet (0.1507 g Sbst., 18.9 g Benzol, Erniedrigung 0.103°).

Der Körper addirt Brom nicht; seine Farblosigkeit — Benzalacetophenon ist deutlich gelbstichig — und die Art seiner Entstehung, im Zusammenhang mit diesem Verhalten, machen die Annahme wahrscheinlich, dass hier in der That die beiden Doppelbindungen sich unter Bildung eines Tetramethylenderivats, $\begin{matrix} C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CH.CH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$, zusammengelagert haben.

Eigentlich wäre als Folgerung der Thiele'schen Untersuchungen[1]) über die Wirkungsweise von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure aus diesem Körper die Bildung eines Furanabkömmlings,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH-C=C.C_6H_5 \\ \qquad\quad | \qquad | \quad >O \\ C_6H_5.CH-C=C.C_6H_5 \end{array},$$

zu erwarten gewesen; jedoch scheinen sich der Entstehung eines derartigen bicyclischen Ringsystems Schwierigkeiten sterischer Natur entgegenzustellen (vergl. J. Thiele und Schleussner, Ann. d. Chem. 295, 131).

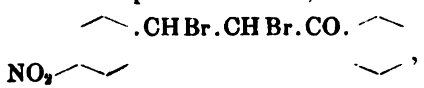
---

178. Heinrich Wieland: Zur Kenntniss des *p*-Nitrodibenzoylmethans.

(Eingegangen am 12. März 1904.)

Gleichzeitig mit einer Untersuchung, die Hr. Prof. J. Thiele in Gemeinschaft mit S. Haeckel zur Ueberführung von Phenylnitroäthylen, $C_6H_5.CH:CHNO_2$, in ω-Nitroacetophenon[2]), $C_6H_5.CO.CH_2.NO_2$, über das Dibromid anstellte, habe ich das Studium des Ueberganges vom *p*-Nitrobenzalacetophenondibromid in *p*-Nitrodibenzoylmethan in Angriff genommen. Die Reaction der Umwandlung von Dibromiden .CHBr.CHBr. in Ketone .CO.CH₂. mittelst alkoholischen Kalis ist schon an mehreren Beispielen[3]) ausgeführt worden, ohne dass ihr inneres Wesen in allen Phasen klargelegt worden wäre. Erst die Arbeit von Thiele und Haeckel hat volles Licht darüber verbreitet, indem unter Isolirung fast aller Zwischenproducte der Gang des Processes als der einer alternierenden Abspaltung von Bromwasserstoff und Anlagerung von Alkohol scharf nachgewiesen werden konnte.

Beim *p*-Nitrobenzalacetophenondibromid,



das viel energischer mit alkoholischem Kali reagirt, gelang es nun, das vorletzte Stadium, das der Acetalbildung,

$$NO_2.C_6H_4.C(OCH_3)_2.CH_2.CO.C_6H_5,$$

[1]) Diese Berichte 31, 1248 [1898]. [2]) Ann. d. Chem. 325, 1.

[3]) C. Hell und seine Schüler, diese Berichte 28, 2088, 2835 [1895]; 29, 344, 682 [1896]; Wallach und Pond, diese Berichte 28, 2714 [1895]; A. Hesse, diese Berichte 29, Ref. 815 [1896]; D. Vorländer, diese Berichte 30, 2272 [1897]; J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 308, 219.

ebenfalls festzuhalten und so wahrscheinlich zu machen, dass allen Uebergängen von Dibromiden in Ketone der angedeutete Weg zu Grunde liegt[1]).

Um den Charakter des neuen Diketons als den einer 1.3-Dicarbonylverbindung sicher festzulegen, wurden seine cyclischen Derivate mit Hydroxylamin und Hydrazin dargestellt; ausserdem wurde, im Zusammenhang mit den Intentionen der voranstehenden Abhandlung, das Einwirkungsproduct von Chlorphosphor näher untersucht; es entstand bei dieser Reaction wie beim Dibenzylketon eine ungesättigte Chlorverbindung: $C_6H_4(NO_2).CO.CH:CCl.C_6H_5$.

p-Nitrobenzal-acetophenon[2]), $NO_2.C_6H_4.CH:CH.CO.C_6H_5$.

10 g *p*-Nitrobenzaldehyd, in 50 ccm 5-procentigem methylalkoholischem Kali gelöst, werden mit 8 g Acetophenon versetzt; nach bedeutender Erwärmung erstarrt das Gemisch und wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt. Aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 162.5°; Ausbeute 15 g.

0.1841 g Sbst.: 0.4798 g CO_2, 0.0781 g H_2O. — 0.2028 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{15}H_{11}NO_3$. Ber. C 71.15, H 4.35, N 5.53.
Gef. » 71.08, » 4.71, » 5.61.

Die Entstehungsweise der Verbindung ermöglicht einen scharfen Nachweis auch geringer Mengen von Acetophenon.

p-Nitrobenzal-acetophenon-dibromid, $NO_2.C_6H_4.CHBr.CHBr.CO.C_6H_5$.

Die Chloroformlösung des ungesättigten Ketons wird nach und nach mit der molekularen Menge Brom in Chloroform versetzt und nach jeder Zugabe bis zur Entfärbung auf dem Wasserbade erwärmt. Der Rückstand vom Chloroform, das am besten im Vacuum weg-

[1]) In einer interessanten Arbeit hat C. Moureu (Compt. rend. 137, 259, 138, 206) neuerdings gezeigt, dass Acetylensäureester befähigt sind, zwei Moleküle Alkohol mittelst alkoholischen Kalis an die dreifache Bindung anzulagern; dabei entstehen ebenfalls Acetale, in diesem Fall von β-Ketonsäureestern, $R.C:C.COOR \rightarrow R.C(OR)_2.CH_2.COOR$. Es ist, da nur der eine Zwischenkörper auftrat, nicht unwahrscheinlich, dass im vorliegenden Fall intermediär ebenfalls das Acetylen entstanden ist; doch ändert diese Möglichkeit am Princip der Erklärung nichts.

[2]) Diese Verbindung, sowie das zugehörige Dibromid hat vor einiger Zeit J. Sorge (diese Berichte 35, 1065 [1902]) beschrieben; seine Angaben decken sich im wesentlichen mit meinen Beobachtungen.

destillirt wird, wird aus Alkohol umkrystallisirt. Perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 151°.

0.175 g Sbst.: 0.1568 g AgBr.

$C_{15}H_{11}NO_3Br_2$. Ber. Br 38.74. Gef. Br 38.57.

Die Beweglichkeit der Bromatome veranlasste mich, das Verhalten des Dibromids gegen Ammoniak zu prüfen. Fügt man zu der heissen Alkohollösung concentrirtes Ammoniak und setzt kurze Zeit auf's Wasserbad, so scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbbraune Krystalldrusen ab, die, 2—3 Mal aus wenig Alkohol umkrystallisirt, bei 141° zu einer rothen Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des entsprechenden Piperazins,

$$C_6H_5.CO.CH.NH.CH.CO.C_6H_5$$
$$NO_2.C_6H_4.CH.NH.CH.C_6H_4.NO_2$$

0.1499 g Sbst.: 0.3664 g CO_2, 0.0616 g H_2O. — 0.1669 g Sbst.: 15.6 ccm N (9°, 726 mm).

$C_{30}H_{24}N_4O_6$. Ber. C 67.16, H 4.48, N 10.44.
Gef. » 66.67, » 4.56, » 10.78.

Möglich, wenn auch weniger wahrscheinlich, wäre auch die Entstehung des isomeren, monomolekularen Aethylenimins,

$$NO_2.C_6H_4.\underbrace{CH.CH}_{NH}.CO.C_6H_5,$$

bei der Reaction mit Ammoniak.

Der Körper ist in concentrirten Mineralsäuren löslich, beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure zersetzt er sich unter Dunkelwerden der Farbe; mit Natriumnitrit entsteht ein aus Alkohol krystallisirbares Nitrosamin.

Acetal des *p*-Nitro-dibenzoylmethans,
$NO_2.C_6H_4.C(OCH_3)_2.CH_2.CO.C_6H_5$.

20 g gepulvertes Dibromid werden mit 50 ccm Methylalkohol übergossen und unter gutem Schütteln 35 g 20-procentiges methylalkoholisches Kali zugefügt (etwas weniger als 2 Mol.). Man setzt bis zur vollendeten Bromkalium-Ausscheidung auf's Wasserbad (10—20 Minuten), saugt heiss ab und erhält so nach dem Erkalten das Acetal in guter Ausbeute in dichten, noch schwach gefärbten Drusen. Aus Alkohol oder Gasolin wird der Körper in grossen, farblosen Tafeln rein erhalten. Schmp. 91°.

0.1189 g Sbst.: 0.2806 g CO_2, 0.0596 g H_2O. — 0.1312 g Sbst.: 5.4 ccm N (12°, 707 mm). — 0.1475 g Sbst.: 0.3506 g CO_2, 0.0739 g H_2O.

$C_{17}H_{17}NO_5$. Ber. C 64.76, H 5.40, N 4.44.
Gef. » 64.36, 64.82, » 5.57, 5.57, » 4.54.

Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Wird durch Säuren sofort in der Kälte, durch Alkalien beim Erwärmen zerlegt in Alkohol und

p-Nitro-dibenzoylmethan, $NO_2.C_6H_4.CO.CH_2.CO.C_6H_5$.

Zur Darstellung aus dem Dibromid kocht man dieses mit 2½—3 Mol.-Gew. alkoholischen Kalis, filtrirt vom Bromkalium ab und leitet in das gut gekühlte Filtrat, zur Zerlegung des darin gelösten Kaliumsalzes, Salzsäure. Hierauf wird abgesaugt und das nahezu reine Diketon durch Wasser von anorganischen Salzen befreit. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es analysenrein in gelben Nadeln vom Schmp. 160°. Ausbeute beinahe quantitativ.

0.1666 g Sbst.: 0.4086 g CO_2, 0.0658 g H_2O. — 0.2216 g Sbst.: 10.8 ccm N (12°, 714 mm).

$C_{15}H_{11}NO_4$. Ber. C 66.91, H 4.09, N 5.20.
Gef. » 66.89, » 4.38, » 5.43.

Leicht löslich in Benzol, schwieriger in Chloroform und Alkohol, kaum in Aether. Das orangerothe Alkalisalz fällt aus der gesättigten Alkohollösung mit alkoholischem Alkali in Schuppen. Kuppelt mit Diazobenzolsulfonsäure; mit Eisenchlorid wird das Diketon roth gefärbt; mit Kupferacetat fällt ein schönes, gelbes Kupfersalz aus.

p-Nitro-diphenyl-isoxazol, $NO_2.C_6H_4.\underset{N}{C}.CH:\underset{O}{C}.C_6H_5$.

3 g Diketon, in heissem Eisessig gelöst, werden mit der heissgesättigten, wässrigen Lösung von 1.8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 3.6 g Natriumacetat vermischt und kurze Zeit aufgekocht. Hierauf filtrirt man vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab und setzt 3—4 Stunden in's Wasserbad. Die gelbglänzenden Blättchen, die sich in der Kälte ausscheiden, werden zur Analyse aus Eisessig umkrystallisirt. Schmp. 221°.

0.1729 g Sbst.: 0.4276 g CO_2, 0.063 g H_2O. — 0.1316 g Sbst.: 12.4 ccm N (12°, 718 mm).

$C_{15}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 67.67, H 3.76, N 10.53.
Gef. » 67.45, » 4.05, » 10.56.

Schwer löslich in allen Solventien; unlöslich in Säuren und Alkalien. Die relative Stellung der Phenyl- und der *p*-Nitrophenyl-Gruppe konnte zufällig ermittelt werden, indem die durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure entstehende Base sich identisch erwies mit dem Reductionsproduct des *p*-β-Dinitrobenzalacetophenons, $NO_2.C_6H_4.C(NO_2):CH.CO.C_6H_5$ (vergl. Ann. d. Chem. 328, 179).

p-Nitro-diphenyl-pyrazol, $NO_2.C_6H_4.C.CH:C.C_6H_5$
N——NH

5 g *p*-Nitrodibenzoylmethan werden, wie eben für das Hydroxylaminsalz beschrieben, mit 2.5 g Hydrazinsulfat und 5 g Natriumacetat behandelt und 5 Stunden in's Wasserbad gesetzt. Die entstehenden prächtigen, seidenartigen, gelben Nadeln sind das erwartete Pyrazol. Der Schmelzpunkt liegt höher als 250°.

0.1538 g Sbst.: 0.3826 g CO_2, 0.0689 g H_2O. — 0.1238 g Sbst.: 17.4 ccm N (12°, 714 mm).

$C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 67.90, H 4.15, N 15.85.
Gef. » 67.84, » 4.61, » 15.66.

Die entsprechende Amidobase,

$NH_2.C_6H_4.C.CH:C.C_6H_5$
N——NH,

schmilzt bei 179°, ihr Chlorhydrat verkohlt bei 235°.

ω-*p*-Nitrobenzoyl-α-chlor-styrol,
$NO_2.C_6H_4.CO.CH:CCl.C_6H_5$ oder $NO_2.C_6H_4.CCl:CH.CO.C_6H_5$.

5 g *p*-Nitrodibenzoylmethan werden mit 4 g Phosphorpentachlorid innig gemischt und im Wasserbade langsam erwärmt; bei 70° tritt heftige Reaction ein unter starker Salzsäureentwickelung. Ist diese vorüber, so lässt man erkalten, giesst in Wasser und äthert nach kurzer Zeit aus. Der Rückstand, der nach Abdampfen des Aethers bleibt, ein zäher Syrup, wird mit wenig Methylalkohol aufgekocht und die beim Erkalten anschiessenden rautenförmigen Krystalle nochmals aus Methylalkohol umkrystallisirt. Gelbe Tafeln vom Schmp. 131°.

0.151 g Sbst.: 0.3472 g CO_2, 0.0512 g H_2O. — 0.1754 g Sbst.: 7.8 ccm N (11°, 725 mm). — 0.1822 g Sbst.: 0.0846 g AgCl.

$C_{15}H_{10}NO_3Cl$. Ber. C 62.72, H 3.48, N 4.88, Cl 12.19[1].
Gef. » 62.71, » 3.76, » 5.05, » 11.36.

Mit mehr Chlorphosphor reagirt der Körper erst bei 150° im Einschlussrohr; es resultirten braune, amorphe Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden.

[1]) Wegen des Mancos an Chlor vergl. vorige Abhandlung S. 1144.

179. Volkmar Kohlschütter: Ueber complexe Kupferverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Strassburg.]
(Eingegangen am 14. März 1904.)

1. Allgemeines.

Viele einfache Metallsalze addiren neutrale Moleküle in mehr als einem Verhältniss und liefern dadurch verschiedene Typen complexer Verbindungen.

Vom Studium dieser verschiedenen Formen sind, abgesehen davon, dass es dienen kann, Beziehungen zwischen Valenz- und Coordinations-Zahl festzustellen, Aufklärungen zu erhoffen über das eigentliche Wesen der Ionisation gelöster Salze.

Man kann, worauf zuerst Werner ausführlich hingewiesen hat, Molekülen wie Ammoniak, Wasser u. s. w., die sich an Metallsalze anlagern, die specifische Fähigkeit zuschreiben, den negativen Bestandtheil eines Metallsalzes vom Metallatom gewissermaassen abzudrängen. Diese Wirkung kommt um so vollständiger zur Geltung, je grösser die Zahl der angelagerten Moleküle ist. Erreicht Letztere nicht einen bestimmten Betrag, so können negative Reste am Metallatom gebunden bleiben; diese fungiren dann nicht als Ionen.

Als Consequenz einer solchen Auffassung ergiebt sich, dass als erste Stufe der elektrolytischen Dissociation einfacher Metallsalze eine Complexbildung des Metallatoms mit Molekülen des Lösungsmittels, in wässriger Lösung also eine Hydratisirung, eintreten muss.

Eine weitere Folgerung ist die, dass Einflüsse, die die Ionisation aufheben oder einschränken, auch die Complexbildung behindern. Dafür habe ich vor einiger Zeit ein instructives Beispiel aufgeführt[1]: Aus Lösungen, die die complexen Salze

$$[Cu(SCN_2H_4)_3]Cl \quad \text{und} \quad \left[Cu\begin{matrix}<(SCN_2H_4)_2 \\ <H_2O\end{matrix}\right]Cl$$

enthalten, fällt durch Vermehrung der Concentration von Cl-Ionen die schwer lösliche, undissociirte Verbindung $Cu\begin{matrix}<(SCN_2H_4)_2 \\ <Cl\end{matrix}$ aus. Es sollen in nächster Zeit noch weitere Beispiele, die zum Theil eine quantitative Behandlung gestatten, mitgetheilt werden. Bei den dabei ins Auge gefassten Fällen handelt es sich zunächst hauptsächlich um den Uebergang einer Molekularverbindung von höherem Typus mit zweifellos complexem Kation in eine solche von niederem bei gleichzeitiger Verminderung der Ionisation. Ich vermeide hier ausdrücklich, von der

[1]) Diese Berichte 36, 1151 [1903].

Entstehung eines Kations von niederem Typus zu reden. Es scheint der häufigere Fall zu sein, dass dabei undissociirbare Verbindungen entstehen, die Uebergangsglieder bilden zwischen Salzen mit complexen Kationen und solchen mit complexen Anionen, welche noch neutrale Moleküle angelagert enthalten, wie etwa das sogen. Erdmann'sche Salz $\left[Co \lt \begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{smallmatrix}\right]K$. Zur Erläuterung des Gesagten sei hier nur noch ein einfaches und übersichtliches Beispiel aus der Chemie der Thioharnstoffmetallsalze erwähnt. Quecksilberchlorid addirt, wie schon Claus fand, 2 und 4 Moleküle Thioharnstoff. Versetzt man Thioharnstofflösung mit Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss, so scheidet sich ein sandiger, krystallinischer Niederschlag der Formel $Hg \lt \begin{smallmatrix}Cl_2\\(SCN_2H_4)_2\end{smallmatrix}$ ab; er ist in Wasser sehr schwer löslich und kann als undissociirt angesehen werden. Giebt man dagegen tropfenweise gesättigte Quecksilberchloridlösung zu Thioharnstofflösung, bis die zuerst entstehende Trübung nicht wieder verschwindet, und filtrirt, so enthält die Lösung genau 4 Mol. Thioharnstoff auf 1 Mol. Quecksilberchlorid. Aus ihr ist die leicht lösliche Verbindung $[Hg(SCN_2H_4)_4]Cl_2$, beim Einengen in klaren Krystallen zu gewinnen. Diese Lösung lässt auf Zusatz weniger Tropfen KCl-, $BaCl_2$- etc. Lösung sofort den Körper $Hg \lt \begin{smallmatrix}(SCN_2H_4)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}$, fallen. Die Bildung Hg-haltiger complexer Anionen kann zur Erklärung der verminderten Complexbildung nicht in Frage kommen. Für die Bildung der beiden Verbindungen gelten zweifellos die Gleichungen:

$$1.\ \frac{[HgCl_2] \times [SCN_2H_4]^2}{\left[Hg \lt \begin{smallmatrix}(SCN_2H_4)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right]} = k \quad \text{und} \quad 2.\ \frac{\left[Hg \lt \begin{smallmatrix}(SCN_2H_4)_2\\Cl_2\end{smallmatrix}\right] \times [SCN_2H_4]^2}{[Hg(SCN_2H_4)_4Cl_2]} = k.$$

Verminderung von Quecksilberchlorid in 1. hätte die Vermehrung von SCN_2H_4 zur Folge und damit vermehrte Bildung der löslichen Verbindung nach 2. Auch Addition von SCN_2H_4 durch K-Ionen erscheint ausgeschlossen, da andere Salze als Chloride keine Fällung verursachen.

Die Erscheinung, die in diesem speciellen Fall hervortritt, kann allgemeiner dahin aufgefasst werden, dass für den Typus der complexen Verbindung zweierlei maassgebend ist: einmal die Concentration der sich anlagernden Molekülgattung und sodann ein Einfluss, der durch den Ionisationsgrad des einfachen Salzes nicht vollständig wiedergegeben ist, aber damit in engem Zusammenhang steht. Die Wirkungen beider Factoren können sich unterstützen oder einander entgegen arbeiten.

Für ein Salz MX, an das sich 1 und 2 Mol. A anlagern können, lässt sich das durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$MX + 2A \rightleftarrows \left(M{<}^{X}_{A}\right) + A \rightleftarrows (MA_2)^+ + X^-.$$

Die durch Anlagerung des Moleküls entstehende Verbindung, sei sie nun ein elektrisch neutrales Molekül oder ein complexes Kation, unterliegt den allgemeinen Gesetzen der Dissociation; insbesondere verschiebt sich mit steigender Temperatur das Gleichgewicht im Sinne der unteren Pfeile.

Die Elektroaffinität der Metalle kann hier meines Erachtens vorläufig aus dem Spiel bleiben, da es sich um verschiedene Verbindungstypen ein und desselben Metalles handelt. Jedoch kommt die Ionisirungstendenz der Anionen in Frage, insofern das grössere oder geringere Bestreben eines negativen Restes, in den Ionenzustand überzugehen, ebenfalls einen Wechsel des Typus veranlassen kann. Bringt man zu der Lösung eines Salzes mit complexem Kation die äquivalente Menge eines Salzes, dessen Anion geneigt ist, mit dem Metall des complexen Kations zu undissociirten Verbindungen zusammenzutreten, so werden angelagerte Moleküle ganz oder zum Theil aus dem Complex hinausgedrängt. Im Folgenden werden Beispiele dafür gebracht werden.

Will man die hier obwaltenden Verhältnisse zur Erklärung der Ionisation einfacher Salze verwerthen, so ist die Hypothese die, dass Moleküle des Lösungsmittels, speciell des Wassers, dieselbe Rolle spielen wie die angelagerten Moleküle in den complexen Salzen.

2. Kupferammoniakverbindungen.

Die auffallende Analogie zwischen wasser- und ammoniak-haltigen Salzen ist zuerst beim Kupfer beachtet und von Mendelejeff[1]) ausführlich discutirt worden. Soweit sich solche Vergleiche lediglich auf die formale Uebereinstimmung in der Zusammensetzung beziehen, sind sie namentlich in Zusammenhang mit der sogen. Hydrattheorie, die die Existenz der festen Hydrate auch in Lösung annahm, in begründeten Misscredit gekommen. Es soll jedoch im Folgenden auf einige Beobachtungen an Kupferammoniakverbindungen hingewiesen werden, die es berechtigt erscheinen lassen, wässrige und ammoniakalische Kupfersalzlösungen einander gegenüberzustellen. Sie entstammen einer Untersuchung, die gemeinsam mit Hrn. P. Pudschies ausgeführt wird; dieser wird auch die experimentellen Einzelheiten im Zusammenhang an anderer Stelle mittheilen.

[1]) Grundlagen der Chemie, S. 1036.

Kupfersalze addiren Ammoniak in verschiedenem Verhältniss. In den weitaus meisten Verbindungen aber kommen auf 1 Kupferatom 2 oder 4 Mol. Ammoniak. Die Salze $Cu(NH_3)_4X_2$ und $Cu(NH_3)_2X_2$ werden daher auch von den meisten Lehr- und Hand-Büchern als Grundtypen hingestellt, indem man ihnen die complexen Kationen $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ und $[Cu(NH_3)_2]^{++}$ zuschreibt. Ich möchte in Frage stellen, ob man es in den Verbindungen mit dem Radical $Cu(NH_3)_2$ noch mit complexen Kationen zu thun hat, und man nicht besser die wohl durchweg unlöslichen Verbindungen als undissociirbare Moleküle, in denen X an Cu gebunden ist, ansieht.

Zwischen beiden Salzreihen bestehen die oben erörterten allgemeinen Beziehungen. Als charakteristisch können in dieser Hinsicht die Rhodanide angesehen werden.

Wird irgend ein Kupfersalz in starkem Ammoniak gelöst und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Rhodankalium versetzt, so scheidet sich das in rhombischen Täfelchen krystallisirende, dunkelblaue Salz $[Cu(NH_3)_4](CSN)_2$ aus. Die Verbindung verliert beim Liegen an der Luft leicht Ammoniak, lässt sich aber über Aetzkali in einer Ammoniakatmosphäre trocknen. In Wasser löst sich die getrocknete Verbindung mit der bekannten violetten Farbe auf. Eine Probe der frisch bereiteten Lösung giebt mit wenigen Tropfen einer concentrirteren Rhodankaliumlösung sofort einen dicken Niederschlag hellblauer Nadeln, der die ganze Flüssigkeit zu einem Brei gestehen lässt. Die Abscheidung hat die Zusammensetzung $Cu{<}{}^{(NH_3)_2}_{(CSN)_2}$ und ist in Wasser nicht löslich. Gesättigte Lösungen anderer Salze, z. B. Kalium-Chlorid, -Bromid oder -Nitrat, bringen keine Fällung hervor; diese ist also nicht die Folge eines Zusatzes beliebiger Elektrolyte.

Dagegen bildet sich der Körper, wenn man in der Lösung durch Verdünnen, Erwärmen oder Stehenlassen an der Luft die Concentration an Ammoniak vermindert. Die Beziehungen zwischen den beiden Körpern lassen sich daher durch die Gleichung

$$Cu{<}{}^{(NH_3)_2}_{(CSN)_2} + 2\,NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{++} + 2(CSN)^-$$

ausdrücken. Enthält die Lösung des dunkelblauen Salzes überschüssiges Ammoniak, so übt der Zusatz von Rhodankalium nur die normale Löslichkeitsbeeinflussung aus: es scheidet sich festes $[Cu(NH_3)_4](CSN)_2$ ab. Dem Rhodanid ähnlich verhält sich das Chlorid. Aus concentrirter Kupferchlorid-Lösung fällt durch Ammoniak zunächst als blaugrüner Niederschlag die Verbindung $Cu{<}{}^{(NH_3)_2}_{Cl_2}$; in überschüssigem Ammoniak löst sie sich auf unter Bildung des complexen Kations $[Cu(NH_3)_4]^{++}$; durch Alkohol wird das Salz $[Cu(NH_3)_4]\,Cl_2 + H_2O$

gefällt. Wird dies in Wasser gelöst, so ruft ein Zusatz von normaler Chlorkalium-Lösung sofort wieder einen Niederschlag von $Cu<^{(NH_3)_2}_{Cl_2}$ hervor. Das gleiche Volumen Wasser verursacht erst sehr viel langsamer eine Fällung von ammoniakhaltigem basischem Salz.

Von besonderem Interesse ist das Verhalten des entsprechenden Bromids und namentlich Jodids unter analogen Bedingungen. Zur Darstellung des Letzteren wird eine Lösung von Kupfersalz in starkem Ammoniak mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Jodkalium versetzt. Es scheidet sich ein schön krystallisirter, ultramarinblauer Niederschlag ab, der, rasch abgesaugt, in einer Ammoniakatmosphäre über Aetzkali auf Thon getrocknet werden kann. Das Salz ist die schon bekannte Verbindung $[Cu(NH_3)_4]J_2 + H_2O$. An der Luft wird der Körper fast augenblicklich braunschwarz. Die Färbung rührt jedoch nicht, wie wegen der bekannten Unbeständigkeit des Cuprijodids zuerst natürlich vermuthet wurde, von ausgeschiedenem Jod her, denn Chloroform wird beim Schütteln mit der Substanz nicht gefärbt, sondern beruht auf dem Uebergang in eine zweite Verbindung, die auch auf anderem Wege erhalten wird. Löst man das ultramarinfarbene Kupferammoniakjodid in Wasser und giesst die Lösung in concentrirte Jodkalium-Lösung, so tritt ein auffallender Farbenumschlag ein: Die ursprünglich violette Lösung bekommt einen Stich in's Stahlblaue bis Dunkelblaugrüne. Nach kurzer Zeit, spätestens über Nacht, scheiden sich grosse, fast schwarze Krystalle aus, während die überstehende Flüssigkeit grün wird. Auch dieser Körper ist noch eine Cupriverbindung; erst beim Ansäuern erhält man Cuprojodid und Jod. Die Analyse ergab die scheinbar sehr complicirte Zusammensetzung $Cu_3(NH_3)_{10}J_6$.

$Cu_3(NH_3)_{10}J_6$.	Ber. Cu 16.85,	(NH_3) 15.22,	J 67.93.
	Gef. » 16.83,	» 15.45,	» 68.11.

Die Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit einer von **Richards** und **Oenslager**[1]) beschriebenen, der aus nicht ersichtlichen Gründen die Formel $3\,Cu(NH_3)_2J_2 + 4\,NH_3$ gegeben wird. Wir fassen auf Grund seiner Bildungsweise den Körper anders auf.

Nach den bisherigen Erfahrungen wird in Lösungen von Salzen mit complexen Kationen durch Zusatz von Elektrolyten mit gleichen Anionen ein Theil der complexbildenden Moleküle aus dem Kation verdrängt. Beim Rhodanid und Chlorid traten sofort 2 Moleküle aus dem Complex aus, und es bildeten sich die unlöslichen Verbindungen $Cu<^{(NH_3)_2}_{Cl_2}$ und $Cu<^{(NH_3)_2}_{(CSN)_2}$, in denen man sehr wohl die beiden

[1]) Amer. chem. Journ. 17, 302.

negativen Reste als in directer Bindung mit dem Metallatom stehend ansehen kann. Nimmt man an, dass beim Jodid zunächst nur 1 Molekül Ammoniak austritt, so wird auch nur ein Atom Jod in directe Bindung mit dem Metallatom treten. Es entsteht das neue complexe Kation $\left[Cu<^{J}_{(NH_3)_3}\right]^+$, dessen Bildung der Farbenumschlag der Lösung anzeigt. Durch das austretende Ammoniak wird aber die Concentration der complexbildenden Moleküle vermehrt und damit für einen anderen Theil der Kationen $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ die Existenz begünstigt. Gleichzeitig können beide Salze infolge des grossen Ueberschusses an Kaliumjodid nur zu sehr kleinem Theil elektrolytisch dissociirt sein. Die Folge ist, dass sich beide ausscheiden, und zwar geschieht dies in Form einer Doppelverbindung aus 2 Mol. $\left[Cu<^{J}_{(NH_3)_3}\right]J$ und 1 Mol. $[Cu(NH_3)_4]J_2$. Dies ist der in Frage stehende Körper. Solche Doppelverbindungen treten häufig in der Chemie der complexen Metallsalze auf[1]). Man sieht sie besser an als eine Art Polymerisationsproduct aus ähnlich gebauten Körpern, als dass man ihnen eine besondere Constitution zuschreibt.

Es gelang bis jetzt nicht, durch qualitative Ueberführungsversuche nachzuweisen, dass wirklich ein jodhaltiges complexes Kation in der durch Jodkalium stahlblau gewordenen Lösung vorhanden ist. Wahrscheinlich ist die Verbindung $\left[Cu<^{J}_{(NH_3)}\right]J$ eben so wenig dissociirt, dass nur die daneben vorhandenen $[Cu(NH_3)_4]$-Kationen abwanderten. Dass trotzdem die oben gegebene Anschauung richtig ist, geht aus Umsetzungsreactionen hervor: wird die stahlblaue jodkaliumhaltige Lösung mit Kaliumoxalat versetzt, so betheiligt sich thatsächlich ein jodhaltiges Kation an der Umsetzung; man bekommt einen lebhaft blau gefärbten, krystallinischen Körper, der neben Kupfer und Ammoniak Jod und Oxalsäure enthält.

$Cu_2(NH_3)_4J_2(C_2O_4) + 6H_2O$.

Ber. Cu 19.64, NH_3 10.59, J 39.25, C_2O_4 13.70.
Gef. » 20.54, » 11.20, » 38.55, » 13.32.

Die Verbindung enthält nur noch 2 Mol. Ammoniak auf 1 Atom Kupfer; es ist also bei der Umsetzung ein weiteres Molekül ausgetreten. Man ist berechtigt, dies der Tendenz des Oxalsäurerestes zuzuschreiben, mit Kupferatomen in directe Bindung zu treten. Diese Tendenz äussert sich darin, dass sich Cupri-Ionen und C_2O_4-Ionen augenblicklich zu dem ganz unlöslichen Kupferoxalat vereinigen; weiter darin, dass man aus einer Lösung von $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

[1]) Vergl. Kohlschütter, diese Berichte 36, 1154 [1903].

selbst bei Gegenwart eines mässigen Ueberschusses von Ammoniak durch Zusatz der äquivalenten Menge Kaliumoxalat die Verbindung $Cu<^{(NH_3)_2}_{C_2O_4}$ erhält. Sie scheidet sich in glasglänzenden, hellblauen, z. Th. central vereinigten Säulchen ab, die namentlich durch das Auftreten staurolithischer Durchkreuzungszwillinge leicht zu identificiren sind.

$Cu(NH_3)_2C_2O_4 + 2H_2O$. Ber. Cu 28.51, NH_3 15.74, C_2O_4 39.82.
Gef. » 28.42, » 16.30, » 40.30.

Dem jodhaltigen Körper dürfte daher die nebenstehende Formel zu geben sein. Ob dem Wasser in den beiden zuletzt beschriebenen Verbindungen eine besondere Rolle zufällt, darüber haben sich noch keine Anhaltspunkte ergeben.

$$\left[Cu\begin{matrix}J\\(NH_3)_2\\CO_3\end{matrix}\right] \cdot \left[Cu\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_2\\J\end{matrix}\right]$$

Wir sind überzeugt, dass auch eine Anzahl der von **Richards** und seinen Schülern[1]) beschriebenen Kupferammoniakverbindungen, die Brom und Jod neben Resten organischer Säuren enthalten, in diesem Zusammenhang unterzubringen sein werden.

Nach den allgemeinen Ausführungen im ersten Abschnitt ist zu erwarten, dass auch Erwärmung das Gleichgewicht in der Lösung von $[Cu(NH_3)_4]J_2$ in demselben Sinne verschiebt wie Vermehrung der Concentration von Jodionen. In der That nimmt beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur die violette Lösung dieselbe stahlblaue Färbung an, wie nach Zusatz von Jodkalium. Wird nach kurzer Zeit abgekühlt, so kehrt die ursprüngliche Farbe zurück; wird aber das Erwärmen längere Zeit fortgesetzt, so scheiden sich bei der Abkühlung die grossen, schwarzen Krystalle des Körpers $Cu_3(NH_3)_{10}J_6$ ab. Ueberführungsversuche mit der jodkaliumfreien, erwärmten Lösung, die die Kationen $\left[Cu<^{J}_{(NH_3)_3}\right]^+$ enthalten muss, scheiterten noch an apparativen Schwierigkeiten. Es kommt dazu, dass bei Abwesenheit von Jodkalium complicirtere Reactionen eintreten, indem sich grüne, krystallisirte Körper abscheiden, die weniger Ammoniak enthalten neben zunehmenden Mengen Kupferoxyd. Offenbar findet unter Abspaltung von Ammoniumjodid Hydrolyse statt, deren Producte als mehr oder minder einheitliche Körper ausfallen.

Der Lösung des Jodids weitgehend analog verhält sich die des Bromids. Aus der mit Bromkalium versetzten Lösung kann jedoch erst bei gleichzeitigem Erwärmen die Verbindung $Cu_3(NH_3)_{10}Br_6$ erhalten werden. Der Abscheidung geht ebenfalls Farbenänderung von

[1]) Amer. chem. Journ. 15, 17.

violett noch blau voraus. In der Kälte scheidet sich auch mit Bromkalium nur ein blaugrünes, krystallisirtes Salz ab.

$Cu(NH_3)_2Br_2.(CuO)_3.(H_2O)_2$. Ber. Cu 40.30, NH_3 7.25, Br 34.12.
Gef. » 40.21, » 7.27, » 34.02.

Es ist der zu erwartende Körper $Cu<^{(NH_3)_2}_{Br_2}$ in Verbindung mit wasserhaltigem, durch Hydrolyse entstandenem Kupferoxyd.

Auch in der mit Chlorkalium und etwas Ammoniak versetzten Lösung des Chlorids $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ konnte beim Erwärmen der charakteristische Farbenumschlag von violett nach blau constatirt werden. Er beruht wohl nicht nur darauf, dass beim Erwärmen allgemein das Absorptionsgebiet der Strahlen in diesem Sinne verschoben wird, sondern kann als ein Hinweis auf vorübergehende Bildung eines chlorhaltigen Anions betrachtet werden.

Die hier herangezogenen Beobachtungen werden durch eine ausführlichere Untersuchung namentlich des elektrochemischen Verhaltens der fraglichen Verbindungen ergänzt werden. Der Anwendung der gebräuchlichen physikalisch-chemischen Methoden steht der Umstand erschwerend entgegen, dass die Erscheinungen hauptsächlich in das Gebiet des Ueberganges vom festen zum gelösten Stoff fallen und daher nur concentrirte Lösungen in Frage kommen.

So viel kann indessen schon hier gefolgert werden,

dass durch Vermehrung der Concentration der Anionen in Lösungen von Kupfersalzen mit complexen Kationen ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht zu Gunsten der Bildung einer Verbindung von niederem Typus verschoben wird, und

dass mit dieser Aenderung des Typus eine Aenderung im Verhalten der negativen Reste Hand in Hand geht, indem diese ihre Fähigkeit, als Ionen zu fungiren, einbüssen.

3. Wässrige Kupferchloridlösungen.

Die Lösungen der Salze mit den complexen Kationen $[Cu(NH_3)_4]^{++}$ zeigen beim Erwärmen eine Aenderung der Farbe von violet nach blau. Gleichzeitig lässt sich eine chemische Veränderung des Kations constatiren.

Die Farbenänderung erfolgt in dem gleichen Sinne, in welchem sie bei einer Kupferchloridlösung eintritt; eine blaue Kupferchloridlösung wird beim Erwärmen grün.

Ich bin durch diese Beobachtung veranlasst worden, das viel erörterte Problem der verschiedenen Farben von Kupferchloridlösungen nochmals ins Auge zu fassen.

Die in dieser Frage gegenwärtig herrschende Anschauung ist wohl die von Ostwald [1]) wiedergegebene. Danach entsteht die grüne Farbe der concentrirten Lösungen aus der gelben Farbe des undissociirten Kupferchlorids und der blauen des Cupriions. Die gelbe Lösung des nichtdissociirten $CuCl_2$ erhält man durch Zusatz concentrirter Salzsäure zu der grünen Lösung, indem die Dissociation durch den grossen Ueberschuss an Cl-Ion fast auf Null herabgedrückt wird.

Diese Auffassung fusst anscheinend auf einer Arbeit von Ley [2]), die in anderer Hinsicht werthvolle Aufschlüsse gegeben hat und auf die noch zurückzukommen ist, sie bedarf aber einer kleinen Correctur.

Unterwirft man die Lösung von $CuCl_2$ in Salzsäure, mit Salzsäure überschichtet, in einem U-Rohr der Elektrolyse, so wandert die gelbbraune Zone zur Anode. Die Lösung enthält also zweifellos complexe Anionen, nach der Zusammensetzung fester Verbindungen zu urtheilen, wahrscheinlich von der Formel $(CuCl_4)^{--}$ und $(CuCl_3)^{-}$. Den gleichen Effect wie Salzsäure bewirkten Chloride, mit denen sich Lösungen von hoher Ionenconcentration herstellen lassen, wie Magnesium-, Calcium-, Lithium-Chlorid u. s. w.

Bei der grossen Löslichkeit von Kupferchlorid ist zu erwarten, dass Kupferchloridlösungen auf $CuCl_2$ dieselbe Wirkung ausüben werden, mit anderen Worten, dass also in der concentrirten Lösung ebenfalls kupferhaltige Anionen enthalten sind. Dieser Nachweis lässt sich zunächst durch qualitative Ueberführungsversuche führen. Dazu diente ein U-Rohr, in welchem durch einen unten angeschmolzenen Ansatz die farblosen Lösungen verschiedener Elektrolyte, in die die Elektroden tauchten, mit concentrirter Kupferchloridlösung unterschichtet werden konnten. War auf diese Weise $CuCl_2$-Lösung mit Lösungen von Ammonium-Sulfat, Natrium-Sulfat, -Acetat u. s. w. überschichtet, so trat nur an der Seite der Kathode eine Verschiebung der gefärbten Flüssigkeit ein, indem sich eine scharfe, hellblaue Zone in die farblose Lösung vorschob. Das ist nicht anders zu erwarten. Wenn $(CuCl_4)$-Ionen gegen die Anode in die ungefärbte Flüssigkeit wandern, werden sie sofort zerfallen nach:

$$(CuCl_4)^{--} \quad \blacktriangleright \; CuCl_2 + 2Cl^- \quad \blacktriangleright \; Cu^{++} + 4Cl^-,$$

sodass ein merkbares Vorrücken der Farbgrenze nicht erfolgen kann. Sorgt man indessen dafür, dass die abwandernden $(CuCl_4)$-Ionen einen genügenden Ueberschuss an Cl-Ionen in der ungefärbten Flüssigkeit antreffen, so wird der Zerfall hintangehalten. Als Elektrolyten zur

[1]) Grundlinien der anorgan. Chem., 1. Aufl., S. 639 (auch 2. Aufl.).
[2]) Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 77.

Ueberschichtung können daher nur solche Lösungen von Chloriden dienen, die specifisch leichter bleiben als Kupferchlorid-Lösungen und doch die nöthige Ionenconcentration liefern. Kalium- und Natrium-Chlorid-Lösungen können nicht in der nöthigen hohen Ionenconcentration überschichtet werden, in Folge dessen wandert Kupfer in sie hinein zur Kathode. Aus anderen Gründen ungeeignet sind z. B. Lösungen von Quecksilber- und Cadmium-Chlorid. Diese Salze addiren ihrerseits leichter Cl-Ionen als $CuCl_2$, sodass grüne Kupferchloridlösungen mit ihnen geschüttelt blau werden.

Dagegen fand deutliche Abwanderung aus der Kupferlösung zur Anode statt, wenn sie mit verdünnter Salzsäure, Lithium-, Magnesium-, Calcium-Chlorid-Lösung u. s. w. überschichtet war. Immerhin war noch möglich, dass erst an der Grenze der beiden Flüssigkeiten durch Vermischung eine Complexbildung stattfand und die Abwanderung von kupferhaltigen Anionen vortäuschte. Es waren daher quantitative Versuche nöthig.

Als geeignet erwies sich der bekannte Apparat, der aus vier durch drei ∩-förmige Heber miteinander verbundenen U-Röhren besteht. Es wurden Platinelektroden benutzt; zur Analyse kam die Flüssigkeit an der Kathode. Das Ende des Rohres mit der Kathode war mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein kurzes Glasrohr trug; durch dieses war lose ein bis dicht über das Flüssigkeitsniveau reichendes zweites Glasrohr geführt, aus dem während der ganzen Dauer des Versuchs Wasserstoff strömte. Diese Maassregel war nothwendig, weil die bei der Elektrolyse entstehende Cuprolösung sich sonst von oben her oxydirte und basisches Cuprisalz ausschied, und erwies sich zweckmässiger als fester Verschluss. Als Stromquelle standen mir damals bestenfalls ca. 30 Volt zur Verfügung; da durch den Stromkreis mit dem Silbervoltameter und Apparat nur 10—15 Milliampère gingen, mussten die Versuche ziemlich lange in Gang bleiben.

Die Concentration der angewendeten Lösung wurde so bestimmt, dass ein beliebiges Volumen gewogen, mit Schwefelsäure abgedampft und elektrolysirt wurde. Aus dem ausgeschiedenen Kupfer wurde der Gehalt an $CuCl_2$ berechnet.

Nach der Elektrolyse wurde das Kathodengefäss mit der Lösung, der Elektrode und den Verschlüssen gewogen und das Gewicht des Gefässes mit Elektrode u. s. w. abgezogen. Die Flüssigkeit inclusive des von der Elektrode abgelösten Kupfers und Kupferchlorürs wurde auf ein bestimmtes grösseres Volumen unter Zusatz von etwas Salpetersäure verdünnt, und in aliquoten Theilen der Lösung wurde Kupfer nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure elektrolytisch, Chlor als Chlorsilber gewichtsanalytisch bestimmt.

Während der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit an der Kathode undurchsichtig schwarzbraun; die Färbung stieg aber niemals auch nur in dem anderen Schenkel des U-Rohres in die Höhe.

I.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt				
in g H_2O	g Cu	g Cl	in 1000 g H_2O	
			g $CuCl_2$	Mole
2.8195	0.9470	1.0585	711.3	5.29

Es enthielten g H_2O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
11.2735	3.6220	3.8115	3.7862	4.2320	0.6694	0.1967

Von der Kathode abgewandert sind also: 0.1642 g Cu
0.4205 g Cl

Ueberführung von Cu: — 0.835.

II.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt				
in g H_2O	g Cu	g Cl	in 1000 g H_2O	
			g $CuCl_2$	Mole
2.1540	0.5944	0.6664	584.	4.35

Es enthielten g H_2O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
11.5618	3.1210	3.3992	3.1906	3.5561	0.3748	0.1101

Von der Kathode abgewandert sind also: 0.0696 g Cu
0.1569 g Cl

Ueberführung von Cu: — 0.632.

III.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt				
in g H_2O	g Cu	g Cl	in 1000 g H_2O	
			g $CuCl_2$	Mole
3.5600	0.8420	0.9410	500.89	3.72

Es enthielten g H_2O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
11.5822	2.6940	2.8938	2.7393	3.0617	0.3749	0.1102

Von der Kathode abgewandert sind also: 0.0453 g Cu
0.1679 g Cl

Ueberführung von Cu: — 0,411.

Aus diesen Daten geht unzweideutig hervor, dass in concentrirten Kupferchloridlösungen dieselbe »Autocomplexbildung« stattfindet, die schon von Hittorf für Cadmiumchlorid constatirt und auch neuerdings von verschiedenen Autoren, wie Bredig, Biltz u. A. bei anderen Salzen in Betracht gezogen wurde. Bemerkt sei, dass ich im Besitze dieser Zahlen war, ehe kürzlich Abegg[1]) die Autocomplexbildung auch bei verdünnteren Salzlösungen als eine ziemlich häufige Erscheinung kennen lehrte. Die hohen Zahlenwerthe, die die negativen Ueberführungen für Kupfer in den concentrirtesten Lösungen[2]) erreichen, weisen darauf hin, dass zunächst zwei einwerthige Anionen $(CuCl_3)^-$ auf ein Cu-Kation kommen, bei geringer Verdünnung tritt dann die Bildung von zweiwerthigen $(CuCl_4)$-Anionen ein, sodass auf ein zur Kathode wanderndes Kupferion nur noch ein abwanderndes Kupferatom entfällt.

Wenn aber die Lösung complexe Anionen $(CuCl_3)^-$ und $(CuCl_4)^{--}$ enthält, so sind auch undissociirte Moleküle $(CuCl_4)Cu$ und $(CuCl_3)_2Cu$ darin. Ich bin geneigt, diesen Molekülen die charakteristische dunkelgrüne Farbe der concentirten Kupferchloridlösungen zuzuschreiben. Die blaue Farbe der Cupri-Ionen ist wenig intensiv; ich halte es nicht für wahrscheinlich, dass sie in Mischung mit den gelbbraunen Lösungen der Cu-haltigen Anionen die dunkelgrüne Farbe hervorbringen können. Wenn man Lösungen von Kupferchlorid in Salzsäure und blaue Kupferchloridlösungen in Glaströgen mit verschiedenster Dicke der Schichten hinter einander ordnet, so verschwindet nie ein Stich in's Gelbe, von dem die concentrirten $CuCl_2$-Lösungen frei sind.

Die relative Menge des von der Kathode abgewanderten Kupfers nimmt ab mit abnehmender Concentration. Bei noch weiterer Verdünnung werden die Ueberführungszahlen für Kupfer positiv.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 77 [1904].

[2]) Die Lösung I enthielt 415.65 g $CuCl_2$ in 1000 g Lösung, während nach Reicher und Deventer (Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 561) 1000 g der gesättigten Lösung 430.6 g $CuCl_2$ enthalten.

IV.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt				
in g H_2O	g Cu	g Cl	in 1000 g H_2O	
			g $CuCl_2$	Mole
5.7903	1.2180	1.3613	445.45	3.3

Es enthielten g H_2O	Nach der Elektrolyse		Vor der Elektrolyse		Voltameter	
	g Cu	g Cl	g Cu	g Cl	ausgesch. Ag	entspr. Cu
12.3566	2.8800	3.0530	2.5994	2.9058	0.5317	0.1563

Es sind also zur Kathode gewandert: 0.2806 g Cu
0.1472 g Cl

Ueberführung von Cu: — 1.795.

Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen ist also die Ueberführung von Cl negativ. Nach der im Voltameter ausgeschiedenen Silbermenge ergiebt sich als Ueberführung von Cl: — 0.842. Die Zahlen für Cu und Cl hätten zur Differenz die Einheit, wenn die Analyse ohne Fehler ausgeführt wäre. Das Verhältniss zwischen dem zur Kathode gewanderten Cu und Cl ist, atomistisch berechnet, 0.0044 : 0.0041, also annähernd 1 : 1. Danach enthält die Lösung wohl vorwiegend Kationen $(CuCl)^+$ neben Cl-Ionen. Auch sie ist noch intensiv grün gefärbt, und ich halte für wahrscheinlich, dass auch die Ionen $(CuCl)^+$ grün sind, denn eben nach dem Ueberführungsverhältniss kann die Menge blauer Cu· und gelber $(CuCl_4)$-Ionen nur gering sein und dürfte kaum in ihrer Mischung die Intensität der Färbung bewirken können.

Mit steigender Verdünnung werden beide Ueberführungen positiv und ergänzen sich zur Einheit. Allmählich tritt auch der Uebergang der Farbe in blau ein; selbstverständlich ohne scharfe Grenze. Ich versuchte, durch schrittweise Verdünnung ungefähr die Concentration festzustellen, bei der die Farbenänderung bemerkbar wird, indem ich von der Lösung I ausging und 30 ccm immer mit 5 ccm verdünnte und wieder auf 30 ccm abliess. Die Lösung enthielt 711.3 g in 1000 g H_2O; nach der Tabelle von Favre und Valson[1]), auf das Volumen umgerechnet, sind das 611.0 g in 1000 ccm. Die Farbe der Lösung war:

[1]) Dammer's Handbuch II 2, S. 666.

bei einem	Gehalt	von	611.0 g	in	1000 ccm	dunkelgrün, fast undurchsichtig
»	»	»	» 329.8 g	»	1000 »	grün mit einem ersten Stich in's blaue.
»	»	»	» 207.7 g	»	1000 »	meergrün.
»	»	»	» 130.8 g	»	1000 »	blau

Die Beobachtung wurde bei 18° gemacht; gleichzeitig wurde die Leitfähigkeit gemessen, wobei das von Cantor[1]) beschriebene Widerstandsgefäss zur Verwendung kam. Besondere Aufschlüsse ergaben sich dadurch nicht. Der Gang der specifischen Leitfähigkeit weist die charakteristische Umkehr auf, die in den concentrirten Lösungen von Calcium-, Magnesium-, Zink-Chlorid u. s. w.[2]) zu beobachten ist.

g $CuCl_2$ in 1000 ccm	448.9	384.8	329.8	282.7	242.3	207.7	178.0	152.6	130.8
10^4 k	768	826	870	890	890	870	844	799	753

Es ist wohl Zufall, dass die Umkehr gerade bei der Verdünnung liegt, bei der der erste Stich in's blaue auftritt. Die molekulare Leitfähigkeit weist nichts Besonderes auf.

Bei Vergleichung der verschieden concentrirten Lösungen muss die Temperatur constant sein. Seit langem ist bekannt, dass die Farbe der Kupferchloridlösungen wesentlich durch die Temperatur beeinflusst wird; insbesondere werden die bei gewöhnlicher Temperatur blauen Lösungen beim Erwärmen grün, grüne beim Abkühlen blau. Den Ursachen dieser Aenderung ist H. Ley[3]) nachgegangen, indem er die Leitfähigkeit von Kupferchloridlösungen zwischen 18° und 80° maass. Dabei ergab sich, dass zwar die äquivalente Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ansteigt, aber bei weitem nicht in dem Maasse, wie es zu erwarten wäre, wenn die Temperaturerhöhung in normaler Weise neben der verminderten Ionenreibung auch eine vermehrte elektrolytische Dissociation bewirkte. Man kann also von einer mit der Temperaturerhöhung verminderten Leitfähigkeit reden und daraus schliessen, dass beim Erwärmen Ionen aus der Lösung durch Bildung weniger dissociirter Stoffe verschwinden. Nach den obigen Ueberführungsversuchen kommt wohl in erster Linie die Bildung der Kationen $(CuCl)^+$ in Frage, weiterhin neben der Bildung von undissociirtem $CuCl_2$ die von complexen Anionen.

Es wäre interessant gewesen, gleichzeitig mit der Leitfähigkeit und Farbenänderung die Aenderung der Ueberführungen bei steigender Temperatur zu beobachten. Der Ausführung stellten sich aber bei Benutzung von Lösungen, wie sie Ley verwendete, wegen der

[1]) Zeitschr. für Elektr. IX, S. 922.
[2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen, S. 145.
[3]) Zeitschr. für physikal. Chem. 22, 77.

nöthigen hohen Temperaturen experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Ley hat aber schon festgestellt, dass die Aenderung von blau in grün bei um so tieferer Temperatur eintritt, je concentrirter die Lösung ist. Ich habe daher einen Versuch mit einer Lösung angestellt, die schon bei gewöhnlicher Temperatur grün war, aber erst unter 0° anfing, blau zu werden. Mit dieser wurden zwei Ueberführungsversuche durchgeführt, der eine bei — 1°, der andere bei + 18°. Damit der schon oben verwendete Apparat gebraucht werden konnte, wurde zuerst ein günstiger kalter Tag (1. III. 04) benutzt und der Versuch in einer direct mit dem Freien in Verbindung stehenden Experimentierhalle vorgenommen. Die Temperatur war innerhalb 8 Stunden constant — 1.6 bis — 1.1°. Beim zweiten Versuch stand der Apparat mit dem Thermometer bei Zimmertemperatur in einem Kasten; die Temperatur schwankte in 7 Stunden zwischen 18.2° und 17.7°.

V.

Die Lösung vor der Elektrolyse enthielt

in g H_2O	g Cu	g Cl	in 1000 g H_2O: g $CuCl_2$	in 1000 g H_2O: Mole
2.7594	0.4658	0.5206	357.5	2.66

Nr.	Temperatur	Es enthielten g H_2O	Nach der Elektrolyse g Cu	Nach der Elektrolyse g Cl	Vor der Elektrolyse g Cu	Vor der Elektrolyse g Cl	Voltameter ausgesch. Ag	Voltameter entsprechend Cu	Voltameter entsprechend Cl
a	— 1.35	11.7032	2.0020	2.1026	1.9755	2.2080	0.3928	0.1154	0.1290
b	+ 17.95	12.0435	2.0400	2.1125	2.0330	2.2724	0.4672	0.1378	0.1535

Es sind danach gewandert:

bei a. zur Kathode . . . . 0.0265 g Cu
von der Kathode . . . . . . 0.1054 g Cl
Ueberführungen: Cu 0.229
Cl 0.817
1.046 statt 1.000.

bei b. zur Kathode . . . . 0.0070 g Cu
von der Kathode . . . . . . 0.1599 g Cl
Ueberführungen: Cu — 0.051
Cl 1.042
0.991 statt 1.000.

Während bei tiefer Temperatur die Salzlösung normale Wanderungsverhältnisse zeigt, wirkt Erhöhung der Temperatur wie Concentrirung. Zunächst bilden sich offenbar, wie aus Versuch IV hervor-

geht, neben undissociirtem $CuCl_2$ hauptsächlich $(CuCl)$-Kationen. Schon hierbei tritt, wie oben gezeigt wurde, Grünfärbung der blauen Lösung ein. Bei der verhältnissmässig hohen Concentration der verwendeten Lösung entstehen innerhalb des festgelegten Temperaturintervalls sogar kupferhaltige Anionen. Diese Messungen sollen noch vervollständigt werden, sobald die höheren Spannungen der eben im Bau befindlichen elektrischen Anlage des hiesigen Instituts gestatten, die einzelnen Versuche in kürzerer Zeit durchzuführen, um damit verschiedene Temperaturen lange genug constant zu halten.

Jedenfalls kann aus den angeführten Zahlen schon constatirt werden,

dass in den Kupferchloridlösungen durch Erhöhung der Temperatur ebenso wie durch Vermehrung der Concentration — und zwar ist das Wesentliche die vermehrte Anionenconcentration — Salzsäurereste ihren Charakter als Ionen verlieren, indem sie mit den Metallatomen in Bindung treten, und dass es dieser Vorgang ist, der von der charakteristischen Farbenänderung begleitet wird.

Dasselbe konnte im Abschnitt 2 bei den Kupferammoniakverbindungen festgestellt werden. Bei diesen stand aber die Aenderung gleichzeitig im Zusammenhang mit dem Austritt der complexbildenden Ammoniakmoleküle.

Ich schliesse daher, dass auch die Kupferkationen Complexe mit Wassermolekülen sind; der Analogie nach vielleicht $\left[Cu<^{Cl}_{(H_2O)_3}\right]^+$ und $[Cu(H_2O)_4]^{++}$. Diese Complexe unterliegen den allgemeinen Dissociationsgesetzen: mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht

$$\left[Cu<^{Cl}_{(H_2O)_3}\right]^+ + H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{++} + Cl$$

im Sinne des unteren Pfeils.

Dadurch findet der ungewöhnliche Temperatureinfluss auf die Kupferchloridlösung seine Erklärung, besonders die Zunahme der übergeführten Kupfermenge bei niederer Temperatur und die Abnahme der Leitfähigkeit beim Erhitzen. Auch darin darf vielleicht mehr als formale Zufälligkeit gesehen werden, dass das feste Salz die Zusammensetzung $CuCl_2.2H_2O$ hat; erwägt man noch, dass dieses Salz durch Salzsäure aus den wässrigen Lösungen gefällt wird, ehe $CuCl_2$ als Bestandtheil complexer Anionen in Lösung geht, so ist die Analogie mit den Ammoniakverbindungen vollständig:

$$Cu<^{(NH_3)_2}_{X_2} \qquad \left[Cu<^{(NH_3)_3}_{X}\right]X \qquad [Cu(NH_3)_4]X_2.$$

$$Cu<^{(H_2O)_2}_{Cl_2} \qquad \left[Cu<^{(H_2O)_3}_{Cl}\right]Cl \qquad [Cu(H_2O)_4]Cl_2.$$

Noch eine Erscheinung steht meines Erachtens in Einklang mit der Auffassung einer primären Complexbildung bei der Auflösung von Kupferchlorid in Wasser und erweitert die Analogie mit den Ammoniakverbindungen. Die Bildung der complexen $[Cu(NH_3)_4]$-Ionen erfolgt unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Bekanntlich löst sich auch krystallisirtes $CuCl_2.2H_2O$ in viel Wasser unter Wärmeabgabe[1]). Der scheinbare Widerspruch dieser Thatsache mit den Forderungen der Thermodynamik, der darin besteht, dass die Löslichkeit des Salzes mit der Temperatur zunimmt, wurde schon von Le Chatelier mit dem Hinweis erledigt, dass die theoretische Lösungswärme die Lösungswärme des Salzes in seiner eigenen gesättigten Lösung vorstellt und sich von der Lösungswärme in viel Wasser sogar um das Vorzeichen unterscheiden kann. Reicher und Deventer[2]) haben quantitativ nachgewiesen, dass die Lösungswärme des krystallisirten Kupferchlorids in der gesättigten Lösung thatsächlich negativ ist. Sie stellten aber bei dieser Gelegenheit auch die merkwürdige Thatsache fest, dass die Lösungswärme allmählich kleiner wird, wenn die Concentration der Lösungen, in denen das Salz sich löst, zunimmt. Man kann das damit erklären, dass auch die Bildung der complexen $[Cu(H_2O)_4]$-Ionen unter Wärmeentwickelung erfolgt; je weniger sich deren in der Lösung bilden können, desto geringer wird die entwickelte Wärme und desto mehr kommt die theoretische Lösungswärme zur Geltung.

4. Nichtwässrige Lösungen.

Bei der Frage nach den verschiedenen, färbenden Bestandtheilen einer wässrigen Kupferchloridlösung ist die Farbe des undissociirten Moleküls nicht erörtert worden. Es dürfte schwer sein, darüber bestimmte Auskunft zu erhalten. Ich halte für wahrscheinlich, dass die himmelblaue Farbe des festen wasserhaltigen Salzes die des undissociirten Moleküls und also der des Cupriions gleich oder ähnlich ist. Meiner Ansicht nach ist eben in diesem Falle die Formel des krystallisirten Hydrats auch die des undissociirten Salzes in der Lösung. Bestärkt werde ich darin durch die Farbe der Lösung von $CuCl_2$ in Pyridin. Diese ist der einer wässrigen Lösung durchaus gleich. Wie Ley[3]) gezeigt hat, leitet eine solche Lösung so gut wie nicht; auch das Molekulargewicht ergiebt sich nach Werner[4]) darin normal. Die Lösung enthält also undissociirte Moleküle. Die Letzteren dürften wohl complexe Verbindungen mit Pyridinmolekülen sein, wie auch Ley meint; es handelt sich aber dann

[1]) Thomsen, Thermochem. Unters. 3, 202.
[2]) Zeitschr. phys. Chem. 5, 559.
[3]) l. c.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 15, 20.

jedenfalls nicht um Complexe von höherem Typus, sondern um das auch in festem Zustand bekannte Salz $Cu<^{Cl_2}_{Pyr_2}$, das vollkommen dem Hydrat $Cu<^{Cl_2}_{(H_2O)_2}$ entsprechen würde.

Die beabsichtigte Untersuchung von Lösungen in anderen nicht dissociirenden Lösungsmitteln wird vielleicht weiteren Aufschluss darüber geben können. Auch soll die begonnene Untersuchung von Lösungen in ionisirenden organischen Solventien und Mischungen von Lösungsmitteln noch fortgesetzt werden. Hier will ich nur noch ganz kurz Mittheilung machen über die Ursache der Farbenänderung von $CuCl_2$-Aceton-Lösungen. Eine solche Lösung ist frisch bereitet dunkelolivgrün und wird nach längerem Stehen gelbbraun bis braun. Ich arbeitete zuerst mit einer Lösung von wasserfreiem $CuCl_2$ in Aceton, in der Hoffnung, durch Zusatz von Wasser die den Kupferammoniak-Complexen analogen Kupferwassercomplexe nachweisen zu können; als Mittel sollte die Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit dienen. Es lässt sich allerdings ein geringer Rückgang der Leitfähigkeit bei Zusatz von Wasser verfolgen; ich constatirte aber dabei die, wie ich nachträglich sah, auch von Ley beobachtete Erscheinung, dass die Leitfähigkeit von $CuCl_2$ in Aceton mit der Zeit zunimmt. Die Aenderung, die in der Lösung vorgeht, erkennt man sofort, wenn sie einige Zeit auf 40° (am Rückflusskühler) erwärmt wird: die dunkelolivgrüne Farbe geht in braun über, und gleichzeitig scheidet sich Kupferchlorür, bisweilen in schönen Krystallen, als Kruste auf der Gefässwand ab. Die braune Farbe ist die einer complexen Cuprocupriverbindung, die auch in wässrigen $CuCl_2$-Lösungen bei der Reduction oder Elektrolyse an der Kathode oder bei Oxydation salzsaurer CuCl-Lösungen entsteht. Die gleiche Aenderung erfährt die Lösung sehr viel langsamer beim Stehen; doch schied auch eine solche nach mehreren Wochen CuCl ab. Offenbar erleidet $CuCl_2$ in der Lösung denselben Zerfall, der bei CuJ_2 schon in der wässrigen Lösung eintritt:

$$CuCl_2 \rightleftarrows CuCl + Cl.$$

Der Zerfall ist zunächst minimal; er wächst dadurch, dass Chlor aus dem Gleichgewichtsvorgang immer entfernt wird, indem es mit Aceton unter Bildung chlorirter Acetone reagirt. Die gleichzeitig auftretende Salzsäure bewirkt die Zunahme der Leitfähigkeit.

Zum Vergleich wurde eine frisch bereitete Lösung von wasserfreiem $CuCl_2$ in Aceton möglichst rasch bei verschiedenen Verdünnungen gemessen. Das Kupferchlorid war bereitet durch Erwärmen des kryst. Salzes auf 100° während 6—8 Stunden bis zur Gewichtsconstanz.

2.7658 g $CuCl_2.2H_2O$; Abnahme: 0.5858 g.

$CuCl_2.2H_2O$. Ber. H_2O 21.18. Gef, H_2O 21.27.

1.1084 g gelöst in 100 ccm Aceton.

t = 18°.

v	12.09	24.18	48.36	96.72	193.44	386.88.
μ	11.4	12.65	13.36	14.27	15.49	17.06.

Durch verschiedene Messungen konnte wenigstens qualitativ festgestellt werden, dass man es mit einem Dissociationsvorgang zu thun hat. Es geht das daraus hervor, dass unter sonst gleichen Bedingungen die Leitfähigkeit um so rascher zunimmt, je höher die Temperatur und je verdünnter die Lösung ist. Vielleicht kann in manchen Fällen die $CuCl_2$-Acetonlösung als Chlorirungsmittel zweckmässig verwendet werden, wobei die Beobachtung der Schnelligkeit in der Zunahme der Leitfähigkeit helfen kann, die günstigsten Einwirkungsbedingungen zu ermitteln.

180. C. Liebermann und S. Lindenbaum: Ueber die Condensation des Oxyhydrochinons mit Aldehyden.

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Nachdem der Eine von uns[1]) die Fluoresceïne, Eosine, das Malachitgrün und das Rosamin durch Einfügung zweier orthoständiger Hydroxyle in oxydische Beizen färbende Farbstoffe umgewandelt hat, schien es uns erwünscht, zum Abschluss dieser ganzen Arbeitsserie noch ein Beispiel aus der Xanthengruppe zu gewinnen. Wir glaubten, zu diesem Ziel in einfachster Weise gelangen zu können, wenn wir versuchten, zunächst 1 Mol. Benzaldehyd mit 2 Mol. eines der drei Trioxybenzole zum Hexaoxytriphenylmethan zu condensiren, dann durch Wasserabspaltung den Xanthenring schlössen:

$$C_6H_5.CH<\begin{matrix}C_6H_2(OH)_3\\C_6H_2(OH)_3\end{matrix} - H_2O = C_6H_5.CH<\begin{matrix}C_6H_2(OH)_2\\ >O \\C_6H_2(OH)_2\end{matrix}$$

und schliesslich durch Oxydation zum Farbstoff übergingen. Allerdings war uns aus der Literatur nicht unbekannt, dass hinsichtlich der ersten Phase Baeyer[2]) und Michael[3]) allgemein, und speciell

[1]) Diese Berichte 34, 2229 [1901]; 35, 2801 [1902]; 36, 2918 [1903].

[2]) Diese Berichte 5, 25, 280, 1094 [1872].

[3]) Michael und Ryder, Americ. Journ. 5, 338; diese Berichte 17, Ref. 20 [1884]; diese Berichte 19, 1388 [1886] u. A.

für Resorcin und Pyrogallol, angeben, dass sich stets 1 Mol. Benzaldehyd nur mit 1 Mol. der Phenole condensirt. Diese Regel erscheint aber heute nicht mehr als gesichert; K. Hofmann[1]) meint sogar, dass »bekanntlich Benzaldehyd bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln auf Phenole und aromatische Amine unter Bildung von Derivaten des Triphenylmethans« einwirke, was übrigens in dieser Ausdehnung ebensowenig richtig ist. Soviel steht wohl fest, dass unter verschiedenen Reactionsbedingungen verschiedene, oft sogar gleichzeitig mehrere Producte entstehen, wie dies K. Hofmann's eigene Versuche mit Benzaldehyd und Pyrogallol zeigen, obwohl wir die dort von ihm gegebenen Formeln keineswegs für einwandsfrei halten. Bei diesen Verbindungen liegt die Schwierigkeit der richtigen Formulirung, abgesehen von der oftmals amorphen Beschaffenheit der Verbindungen, u. a. auch darin, dass sehr verschiedene Formeln nahezu dieselbe procentuale Zusammensetzung besitzen, zumal bei diesen polyhydrischen Verbindungen noch auf die Möglichkeit des Austritts von mehr oder weniger weiteren Wassermolekülen Rücksicht zu nehmen ist. Dies Kapitel ist nicht nur für den Benzaldehyd, sondern auch für andere Aldehyde, zumal den Formaldehyd, einer neuen Durcharbeitung sehr bedürftig. Einige der bereits früher beschriebenen Verbindungen haben wir daher auch nachgearbeitet und werden das Nothwendige darüber im experimentellen Theil dieser Arbeit angeben.

Bei der Methode, deren wir uns im Folgenden allgemein bedienten — Condensation der Aldehyde mit Phenolen in wässrig-alkoholischer Lösung im Wasserbade bei Gegenwart stark verdünnter Schwefelsäure — haben wir für die Reaction des Benzaldehyds gegen Resorcin und Pyrogallol im allgemeinen die Angaben von Baeyer und von Michael, auch bezüglich des Verhältnisses von 1 Mol. Benzaldehyd zu 1 Mol. des Phenols, bestätigt gefunden. In diesen Fällen wie auch beim Phlorogluein, erhält man farblose Verbindungen, welche sich keineswegs wie Leukoverbindungen von Farbstoffen verhalten und sich nicht oder nicht in einer der gewöhnlichen Weisen in Xanthenverbindungen verwandeln und zu Farbstoffen oxydiren lassen. Ganz verschieden verhält sich unter denselben Bedingungen das in seinem Verhalten zu Aldehyden bisher noch nicht untersuchte Oxyhydrochinon. Die wässrig-alkoholische Lösung färbt sich in diesem Falle alsbald schön dunkelgoldbraun, und man erhält einen schönen, krystallisirenden Farbstoff, bei dessen Bildung die drei oben in Aussicht genommenen Reactionen ohne weiteres gleichzeitig von selbst erfolgt sind, und der die Verbindung der gesuchten Constitution dar-

[1]) Diese Berichte **26**, 1139 [1893].

stellt. Wir konnten dann an dem so entstandenen Farbstoff leicht auch die erwarteten färberischen Eigenschaften constatiren.

Experimentelles.

Benzaldehyd und Oxyhydrochinon.

8 g Benzaldehyd (1 Mol.) und 20 g Oxyhydrochinon (2 Mol.) werden in 200 ccm Alkohol gelöst, mit 32 g concentrirter Schwefelsäure in 160 ccm Wasser versetzt und die Mischung 5—6 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, wobei sich die Lösung schön dunkelrothbraun färbt. Beim Abkühlen scheidet sich ein Theil des Reactionsproductes in Form voluminöser, gelber Nädelchen, eines Sulfats des Farbstoffes, aus. Um die Gesammtmenge des Farbstoffs zu gewinnen, macht man, ohne die Abscheidung abzufiltriren, das gesammte Reactionsgemisch schwach alkalisch, bis eben die fuchsinrothe Farbe der alkalischen Lösung des Farbstoffs eintritt, säuert mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach an und erhitzt, nachdem man durch Verdünnen mit etwas Wasser die ausgeschiedenen Salze in Lösung gebracht hat, einige Zeit auf dem Wasserbade. Hierdurch erhält man den als feinen orangerothen Niederschlag ausgeschiedenen Farbstoff in gut filtrirbarer Form und kann ihn mit heissem Wasser vollständig von Schwefelsäure befreien. Die Ausbeute betrug nur 35 pCt. der theoretischen und konnte auch durch Anwendung anderer molekularer Verhältnisse nicht verbessert werden.

Will man den Farbstoff, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und sich nur schwer umkrystallisiren lässt, in analysenreiner Form gewinnen, so geht man entweder über das schwefelsaure Salz (s. u.) oder wendet von vornherein bei der Darstellung filtrirte Lösungen an. Man erhitzt dann einige Stunden länger, wobei sich ein Theil des Farbstoffs krystallisirt ausscheidet, und wäscht mit Wasser, Alkohol und Aether aus.

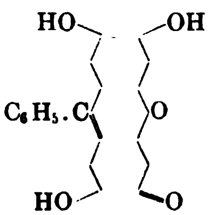
0.1777 g Sbst.: 0.4638 g CO_2, 0.0633 g H_2O.

$C_{19}H_{12}O_5$. Ber. C 71.25, H 3.75.

Gef. » 71.20, » 3.99.

Der Farbstoff ist in Benzol, Chloroform etc. unlöslich, in siedendem Alkohol, Essigester und Eisessig äusserst schwer löslich. Er schmilzt noch nicht bei 300°. Die alkoholische Lösung fluorescirt stark gelbgrün. In Alkali löst er sich mit schön karminrother Farbe, diese Lösung ist selbst bei längerem Kochen mit starker Kalilauge ganz beständig; beim Erkalten krystallisirt in letzterem Fall das Kaliumsalz des Farbstoffs in dunkelkantharidenglänzenden Nädelchen aus, die in Wasser sehr leicht mit Purpurfarbe löslich sind. Säuren fällen daraus unveränderten Farbstoff. Mit Alkohol übergossen und mit

Zinkstaub und Salzsäure versetzt, geht der Farbstoff leicht als Leukoverbindung in Lösung. Die gewöhnlichen oxydischen Beizen färbt der Farbstoff recht intensiv an, Thonerde rothorange, Eisenoxyd grauviolet, die Färbungen sind nicht allzu lichtempfindlich. Da die Acetylbestimmung des Farbstoffs (s. u.) drei Acetyle nachweist, so muss ihm unter Mitberücksichtigung aller obiger Eigenschaften die nebenstehende Formel zuertheilt werden. Denn wenn auch die Stellung der Hydroxyle der Oxyhydrochinonreste zum Methankohlenstoffatom an sich noch eine andere sein könnte, so lässt doch der Xanthenringschluss in Verbindung mit der aus dem Beizenfärben folgenden *o*-Stellung zweier Hydroxyle keine zweite Möglichkeit der Hydroxylstellungen zu.



Hiernach kommt der zugehörigen Leukoverbindung,

$$C_6H_5.CH \begin{matrix} C_6H_2(OH)_2 \\ >O \\ C_6H_2(OH)_2 \end{matrix},$$

der Name 9-Phenyl-2.3.6.7-tetraoxy-xanthen zu; der Farbstoff kann als Phenyl-Trioxyfluoron bezeichnet werden.

Zu dem Farbstoff, welchen K. Hofmann (l. c.) aus Pyrogallol und Benzaldehyd dargestellt hat, steht unser Farbstoff in keinerlei Beziehung; doch dürfte die Verbindung von Hofmann, soweit die Angaben und die zahlreichen Druckfehler der Abhandlung eine Orientirung zulassen, überhaupt kaum eine einheitliche Substanz und für eine Formulirung nicht genügend untersucht sein.

Phenyl-triacetoxy-fluoron, $C_6H_5.C \begin{matrix} C_6H_2(O.C_2H_3O)_2 \\ >O \\ C_6H_2(O.C_2H_3O) \\ \smallsetminus O \end{matrix}$.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Orangegelbe Nadeln aus heissem absolutem Alkohol. Schmp. 230—233°. Unlöslich in Alkohol.

0.1831 g Sbst.: 0.4524 g CO_2, 0.0692 g H_2O.

$C_{25}H_{18}O_8$. Ber. C 67.25, H 4.06.

Gef. » 67.40, » 4.30.

Beim Lösen der Acetylverbindung in ihrem etwa 50-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure spaltet sie sich fast momentan in den Farbstoff und Essigsäure. Dies gestattet eine quantitative Acetyl-(Rückstands-)bestimmung.

0.2551 g Acetylverbindung gaben 0.1834 g entacetylirten Farbstoff.

$C_{19}H_9(C_2H_3O)_3O_5 : C_{19}H_{12}O_5$, Ber. Farbstoff 71.39. Gef. Farbstoff 71.75.

Schwefelsaures Phenyl-trioxy-fluoron, $C_{19}H_{12}O_5 . H_2SO_4 + C_4H_8O_2$.

Sehr eigenthümlich verhält sich das Phenyltrioxyfluoron gegen Mineralsäuren. Mit concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, wird der rothe Farbstoff in einen gelben Brei des Sulfats verwandelt. Die Lösung in mehr concentrirter Schwefelsäure ist gelb statt roth, und fluorescirt sehr stark gelbgrün. Mit wenig Wasser bleibt zuerst das Sulfat erhalten, das, mit viel Wasser gekocht, dann wieder den rothen Farbstoff abscheidet. Aehnliche Salze geben Salzsäure und Salpetersäure. Mit alkoholischer Salzsäure übergossen, löst sich der Farbstoff spielend mit der gelben Farbe des Salzes auf; aus dieser Lösung fällt viel Wasser wieder rothen Farbstoff. Diese Salze sind in Essigester sehr leicht löslich. Auch die gelben Ausscheidungen bei der weiter oben angegebenen Darstellung des Farbstoffs bestehen aus solchen Sulfaten. Von Letzteren existiren möglicherweise mehrere. Eine gut krystallisirende Verbindung von constanter Zusammensetzung, welche mit Essigester zusammen krystallisirt, erhält man leicht folgendermaassen:

0.5 g Farbstoff werden in 25 g concentrirter Schwefelsäure kalt gelöst, mit 30 ccm Essigester versetzt, schnell filtrirt und noch 70 ccm Essigester zugefügt. Beim Stehenlassen in der Kälte scheidet sich das Sulfat allmählich in kleinen, goldglänzenden Blättchen mit grünem Oberflächenschimmer ab. Das Salz wird mit Essigester gut ausgewaschen und im Vacuum über Chlorcalcium getrocknet.

Wir haben die Verbindung nach allen Richtungen direct und indirect durchanalysirt und sehr gut übereinstimmende Resultate erhalten. Im Vacuum wird die Verbindung leicht gewichtsconstant. Ihren Essigester verliert sie bei 105°. Durch Kochen des Rückstands mit Wasser kann man sie in reinen unlöslichen Farbstoff zerlegen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen.

Das mit Essigester krystallisirte, im Vacuum getrocknete Präparat ergab:

0.1835 g Sbst.: 0.3676 g CO_2, 0.0755 g H_2O. — 0.2481 g Sbst.: 0.1556 g Farbstoff, 0.1145 g $BaSO_4$.

$C_{19}H_{12}O_5 . H_2SO_4 + C_4H_8O_2$.

Ber.	C 54.52,	H 4.40,	Farbst. 63.23,	H_2SO_4 19.37.
Gef.	» 54.65,	» 4.61,	» 62.72,	» 19.42.

0.2507 g Sbst. verloren bei 105° 0.0439 g. — 0.2036 g getr. Sbst. gaben 0.1526 g Farbstoff und 1144 g $BaSO_4$.

Verlust (Essigester). Ber. 17.39. Gef. 17.51.

Getr. Subst. $C_{19}H_{12}O_5 . H_2SO_4$.	Ber.	Farbst. 76.55,	H_2SO_4 23.45.
	Gef.	» 74.95.	» 23.65.

Bei den mineralsauren Salzen stickstofffreier Farbstoffe scheint der Fall des Eintritts des Lösungsmittels in das Krystallmolekül übrigens häufiger vorzukommen. So fand der Eine von uns[1]) beim Eupittonschwarz die Zusammensetzung $C_{19}H_{14}O_9 . HCl . C_2H_5 . OH$; Dale und Schorlemmer[2]) beim Aurin aus alkoholischer Salzsäure

$$(C_{19}H_{14}O_3 . HCl)_2 . 3 C_2H_5 . OH$$

und aus essigsaurer Lösung $(C_{19}H_{14}O_3 . HCl) . C_2H_4O_2$. Vielleicht hängt dies in näherer Weise mit den von A. v. Baeyer[3]) beobachteten eigenthümlichen Verbindungsverhältnissen zusammen.

Die anderen mineralsauren Salze des Phenyltrioxyfluorons haben wir nicht eingehender untersucht; sie sind sämmtlich gelb und durch siedendes Wasser zersetzlich, sodass sich der Farbstoff über diese Salze, namentlich über das obige Sulfat, sehr leicht analysenrein darstellen lässt.

Die Bildung des Phenyltrioxyfluorons geht so leicht von statten, dass man die Reaction gut zur Erkennung kleiner Mengen Oxyhydrochinons benutzen kann. 0.0005 g Oxyhydrochinon wurden in 10 Tropfen Alkohol gelöst, 1 Tropfen Benzaldehyd in 10 Tropfen Alkohol und 5—6 Tropfen verdünnte (ca. 50-procentige) Schwefelsäure hinzugefügt und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Zur Erkennung benutzt man die Fluorescenz der Lösung in Alkohol und die carminrothe Färbung bei Zusatz von Alkali. 0.1—0.2 mg Oxyhydrochinon sind so noch leicht indentificirbar.

Formaldehyd und Oxyhydrochinon.

Formaldehyd giebt mit Oxyhydrochinon zunächst keinen dem Phenyltrioxyfluoron analogen Farbstoff, sondern in glatter Weise ein farbloses Hexaoxydiphenylmethan (Methylen-bis-oxyhydrochinon) nach der Gleichung:

$$CH_2O + 2 C_6H_3(OH)_3 = H_2O + CH_2 < \begin{matrix} C_6H_2(OH)_3^{1.3.4} \\ C_6H_2(OH)_3^{1.3.4} \end{matrix},$$

und entsprechend den beim Formaldehyd auch sonst mit anderen Phenolen von N. Caro[4]), Möhlau und Koch[5]), L. Kahl[6]) u. A. in erster Phase beobachteten Condensationen.

Behufs Darstellung der Verbindung setzt man zur eisgekühlten Lösung von 4.8 g Oxyhydrochinon (2 Mol.) in einem Gemisch von 12 g concentrirter Schwefelsäure und 20 ccm Wasser eine Lösung von 2 g 40-procentiger Formaldehydlösung (1 Mol.) in 10 ccm Wasser. In

[1]) Diese Berichte 34, 1034 [1901].
[2]) Ann. d. Chem. 196, 80 [1879].
[3]) Diese Berichte 35, 1207 [1902].
[4]) Diese Berichte 25, 939 [1892].
[5]) Diese Berichte 27, 2887 [1894].
[6]) Diese Berichte 31, 143 [1898].

wenigen Minuten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, der schnell abgesaugt und mit etwas Eiswasser gewaschen wird. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Verbindung in silberglänzenden Nädelchen, die bei 227—230° schmelzen, in fast quantitativer Ausbeute.

Spielend löslich in Alkohol, Aceton, leicht in warmem Wasser und Eisessig, schwer oder unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroïn. Die Lösung in Alkali ist zuerst grünlich und nimmt dann durch Luftoxydation alle möglichen missfarbigen Töne an.

0.1909 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4109 g CO_2, 0.0839 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_6$. Ber. C 59.08, H 4.58.

Gef. » 58.71, » 4.92.

Für die Stellung der Hydroxyle zum Methylenkohlenstoff bleiben hier mehrere Möglichkeiten offen, die nicht weiter entschieden wurden.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus absolutem Alkohol in farblosen, glasglänzenden Prismen. Schmp. 152—155°.

0.1946 g Sbst.: 0.4142 g CO_2, 0.0862 g H_2O.

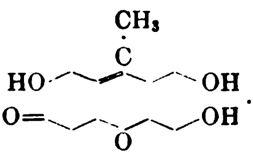
$C_{13}H_6O_6(C_2H_3O)_6$. Ber. C 58.12, H 4.69.

Gef. » 58.06, » 4.96.

Es ist uns bisher nicht gelungen, das Methylenbisoxyhydrochinon in einen brauchbaren Farbstoff überzuführen.

Acetaldehyd und Oxydhydrochinon.

Sehr interessant ist es daher, dass der Acetaldehyd (Paraldehyd) unter wenig abweichenden Umständen sich dem Oxyhydrochinon gegenüber ganz abweichend vom Formaldehyd und ganz ähnlich dem Benzaldehyd verhält.

Methyl-trioxy-fluoron, 

Man gewinnt den Farbstoff, indem man Oxyhydrochinon (1 Mol.) und Paraldehyd (ca. 1¼ Mol.) in ihrem 3—4-fachen Gewicht 90-proc. Alkohol mit ca. 2 pCt. concentrirter Schwefelsäure versetzt und etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade gelinde digerirt. Dann kocht man den Alkohol und noch übrigen Aldehyd, zuletzt unter Zusatz von wenig Wasser fort, wobei sich die Lösung tiefgoldbraun färbt, erwärmt noch einige Augenblicke auf dem Drahtnetz etwas höher, und fällt den gebildeten Farbstoff durch vorsichtigen Wasserzusatz in Form eines feinvertheilten rothen Pulvers aus. Die ganze Reaction lässt sich auch in wässriger statt in alkoholischer Lösung durchführen. Der Farbstoff

ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol mässig löslich. Die alkoholische Lösung wie die Lösung in concentrirter Schwefelsäure sind gelb und fluoresciren gelbgrün. Die alkalische Lösung ist schön fuchsinroth und gleicht im Farbenton und spectroskopisch sehr der des Phenyltrioxyfluorons.

Methyltrioxyfluoron färbt die gewöhnlichen oxydischen Beizen ungemein lebhaft, Thonerde leuchtend orangegelb, die Eisenbeize braunviolet. Bemerkenswerth ist, dass hier der Farbenton — als Wirkung der Methyl- im Gegensatz zur Phenyl-Gruppe — viel mehr nach Gelb hingerückt ist, im Vergleich zu dem weit rötheren Farbenton des analogen Benzaldehydfarbstoffs.

Sehr beachtenswerth ist der den Ringschluss mitbestimmende Einfluss der Methyl- wie früher der Phenyl-Gruppe; es hat fast den Anschein, als führten diese Nebengruppen des Methankohlenstoffs zu einer grösseren Annäherung der beiden, am Ringschluss betheiligten Hydroxyle. Hierüber sollen weitere Versuche Aufschluss geben.

Unter abgeänderten Bedingungen, z. B. wenn man die alkoholische Lösung von Oxyhydrochinon und Paraldehyd, mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure versetzt, 24 Stunden stehen lässt, erhält man mit Wasser einen ganz anderen, kanariengelben Niederschlag, welcher noch keine fluorescirende Lösungen und nur eine ganz schwach röthliche Alkalireaction giebt. Wir werden auf diese Verbindungen daher später noch einmal zurückkommen und dann auch die Analysen mittheilen.

Anhang.

Benzaldehyd und Pyrogallol.

Benzaldehyd condensirt sich mit Pyrogallol unter sonst ähnlichen Bedingungen ganz anders als mit Oxyhydrochinon. Die Reaction, für welche zweckmässig die Mischungsverhältnisse 8 g Benzaldehyd (1 Mol.), 10 g Pyrogallol (1 Mol.), 60 ccm Alkohol, 40 ccm Wasser, 20 g conc. Schwefelsäure angewendet werden, vollzieht sich bei 4—5-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade fast ohne Färbung der Lösung, und man erhält das Condensationsproduct als krystallinische, fast farblose Ausscheidung in etwa 90 pCt. der theoretischen Ausbeute. Ein besonderer Versuch zeigte, dass die Ausbeute sofort auf nahezu die Hälfte heruntergeht, wenn man statt des obigen Verhältnisses gleicher Moleküle auf 1 Mol. Benzaldehyd 2 Mol. Pyrogallol anwendet, und dass sich dann noch ein Mal dieselbe Menge Condensationsproduct abscheidet, sobald man zum Filtrat von neuem 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd zusetzt.

Den analogen Versuch mit Benzaldehyd und Resorcin, sowie mit Benzaldehyd und Phloroglucin hat unser Mitarbeiter, Hr. Dr. A. Glawe,

mit dem gleichen Erfolge angestellt, sodass hiernach feststeht, dass unter unseren Versuchsbedingungen die Reactionen bei den genannten Phenolen gegen Bittermandelöl immer in dem Verhältniss von 1 : 1 Mol. erfolgen. Dies zu wissen, ist werthvoll, weil hier häufig Verbindungen sehr verschiedener Formeln nahezu die gleiche procentische Zusammensetzung haben.

Unsere Verbindung hat demnach die gleiche Rohzusammensetzung $C_{13}H_{10}O_3$, welche auch Michael und Ryder (l. c.) angeben:

0.1780 g Sbst.: 0.4717 g CO_2, 0.0798 g H_2O. — 0.1840 g Sbst.: 0.4898 g CO_2, 0.0818 g H_2O.

$C_{13}H_{10}O_3$. Ber. C 72.89, H 4.67.
Gef. » 72.29, 72.61, » 5.02, 4.98.

und ist offenbar mit deren Substanz identisch. Sie ist fast unlöslich in allen Lösungsmitteln und schmilzt oberhalb 300°. Sie löst sich in verdünntem Alkali ohne Färbung.

Die Acetylverbindung hat die Rohformel $C_{13}H_7O_3(C_2H_3O)_3$, krystallisirt aus heissem Eisessig in farblosen Nädelchen, die über 300° schmelzen, und ist in Alkalien unlöslich.

0.1866 g Sbst.: 0.4585 g CO_2, 0.0853 g H_2O.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.74.
Gef. » 67.03, » 5.12.

Die Molekulargrösse der Verbindung aus Benzaldehyd und Pyrogallol ist wahrscheinlich zu verdoppeln. Aber erst nachdem dies sicher festgestellt sein wird, wird man sich mit der Frage nach der Constitution der Verbindung, die auch dann noch recht verschieden gedacht werden kann, beschäftigen können. Die bisherigen Annahmen über die Constitution sind noch keineswegs begründet.

Benzaldehyd und Phloroglucin.

Wie Hr. Glawe feststellte, bildet sich das Condensationsproduct leicht und quantitativ schon in der Kälte, wenn 20-procentige Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Benzaldehyd und Phloroglucin zugefügt wird. Der farblose Niederschlag ist aber amorph und wird beim Trocknen selbst im Vacuum gelb bis bräunlich. Da er zudem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich bis unlöslich ist, so liess er sich nicht in eine analysensichere Form bringen. Auch eine zur Analyse geeignete Acetylverbindung konnte nicht erhalten werden. Mit dem Phenyltrioxyfluoron hat also auch dies Product keine Aehnlichkeit. Es ist auch keine Xanthenverbindung, da seine Lösungen nicht fluoresciren; auch lässt es sich weder in eine fluorescirende Verbindung noch in einen Farbstoff überführen.

Durch seine molekularen Bildungsverhältnisse steht es der Benzaldehydpyrogallolverbindung am nächsten, aber es hat wohl noch weitere Wasserverluste erlitten, da es in kaltem Alkali nicht mehr leicht löslich ist.

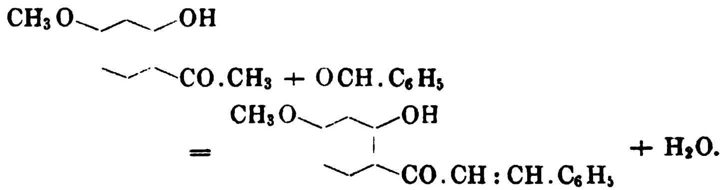
Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

---

181. St. v. Kostanecki und M. L. Stoppani: Synthese des 3-Oxy-flavonols.

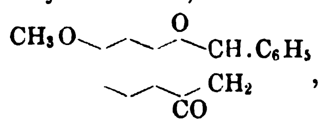
(Eingegangen am 15. März 1904.]

Als Ausgangsmaterial für die Synthese des 3-Oxyflavonols diente das von Emilewicz und Kostanecki[1]) durch Paarung des Paeonols mit Benzaldehyd dargestellte 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon:



Es liess sich auf folgende Weise in das 3-Methoxyflavanon umwandeln:

Eine mit 150 ccm 10-procentiger Schwefelsäure versetzte Lösung von 5 g 2'-Oxy-4'-methoxy-chalkon in 250 ccm Alkohol wird 24 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die nach dem Erkalten der Flüssigkeit ausgeschiedene Krystallmasse besteht aus 3-Methoxyflavanon und unverändertem Chalkon. Die Trennung beider Körper kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Waschen der Krystalle mit Aether, in welchem Lösungsmittel das Chalkon sehr leicht löslich ist, bewerkstelligt werden. In reinem Zustande krystallisirt das 3-Methoxy-flavanon,



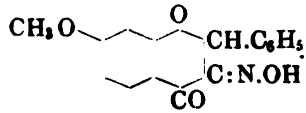
aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 91° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit grünlich-gelber, von alkoholischer Natronlauge mit orangegelber Farbe aufgenommen werden.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.36, » 5.56.

---

[1]) Diese Berichte 32, 311 [1899].

Isonitroso-3-methoxy-flavanon,

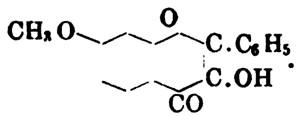


Die Nitrosirung des 3-Methoxyflavanons geschah durch Versetzen seiner siedenden, alkoholischen Lösung mit Amylnitrit und starker Salzsäure. Das mit Wasser ausgefällte Product wird in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Essigsäure ausgefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Man erhält so fast farblose Blättchen, welche bei 188° unter Zersetzung schmelzen.

$C_{16}H_{13}NO_4$. Ber. N 4.94. Gef. N 4.94.

Das Isonitroso-3-methoxyflavanon ist in Natronlauge mit schwach gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe löslich. Es färbt einige von den Scheurer'schen Beizen an, aber schwächer als das isomere Isonitroso-2-methoxyflavanon. Auf Kobaltbeize werden orange, auf Uranbeize gelbe Färbungen erzielt.

3-Methoxy-flavonol,



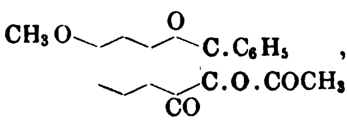
Beim Kochen einer essigsauren Lösung des oben beschriebenen Isonitrosoflavanons mit 10-procentiger Schwefelsäure scheidet sich das 3-Methoxyflavonol in farblosen Nadeln ab, welche zur völligen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so lange, farblose Nadeln, welche bei 180° schmelzen.

$C_{16}H_{12}O_4$. Ber. C 71.64, H 4.47.
Gef. » 71.50, » 4.51.

In verdünnter Natronlauge ist das 3-Methoxyflavonol unlöslich, beim Erwärmen entsteht ein gelb gefärbtes, schwer lösliches Natriumsalz. Von concentrirter Schwefelsäure werden die Kryställchen gelb gefärbt und mit sehr schwach gelber Farbe und bläulicher Fluorescenz aufgenommen. Wie alle Flavonole färbt auch dieses Beizen an, indem auf Thonerdebeize schöne, hellgelbe Färbungen entstehen.

Das

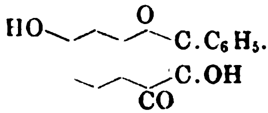
Acetyl-3-methoxy-flavonol,



krystallisirt aus Alkohol in weissen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, die bei 140° schmelzen.

$C_{18}H_{14}O_5$. Ber. C 69.67, H 4.51.
Gef. » 69.62, » 4.55.

3-Oxy-flavonol,



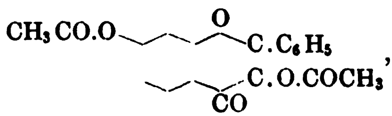
Trägt man das fein pulverisirte 3-Methoxyflavonol in warme Jodwasserstoffsäure ein, so geht es allmählich in Lösung und nach einigem Erhitzen scheidet sich das 3-Oxyflavonol als sandiges Krystallpulver ab. Nach dem Eintragen des Reactionsgemisches in Natriumbisulfitlösung wird der erhaltene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt, alsdann acetylirt, und die durch Krystallisation gereinigte Acetylverbindung durch kurzes Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure verseift.

In ganz reinem Zustande krystallisirt das 3-Oxyflavonol in sehr schwach gelblichen, fast farblosen, prismatischen Nadeln, welche bei 257—259° schmelzen. Es ist in verdünnter Natronlauge mit grünlichgelber Farbe leicht löslich und färbt die Thonerdebeize blassgelb an. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie sein Methyläther.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.86, H 3.93.
Gef. » 70.64, » 3.95.

Das

Acetyl-3-acetoxy-flavonol,



wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, weissen Nadeln, welche bei 157° schmelzen.

$C_{19}H_{14}O_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.
Gef. » 67.24, » 4.36.

Bern, Universitätslaboratorium.

182. Adolf Baeyer und Victor Villiger: Ueber die Farbbasen der Triphenylmethanfarbstoffe.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 12. März 1904.)

In der vierten Mittheilung[1]) über »Dibenzalaceton und Triphenylcarbinol« haben wir gezeigt, dass die Farbsalze des Monoaminotriphenylcarbinols und seines phenylirten Abkömmlings sich gegen Alkalien genau so verhalten, wie die chinoïde Theorie es verlangt. Wenn man die Bildung eines Carbinols durch Addition von Wasser vermeidet, liefern dieselben die von der Theorie geforderten chinoïden Farbbasen. Bei dem phenylirten Derivat ist die Base dunkel gefärbt und vollständig beständig, während die nicht phenylirte im freien Zustand nicht existenzfähig zu sein scheint und sich augenblicklich zu einem dimolekularen, farblosen Polymerisationsproduct condensirt.

Wie zu erwarten war, ist das Verhalten des Fuchsins und des Anilinblaus ein ganz analoges. Das Anilinblau, welches dem Triphenylpararosanilin entspricht, liefert bei der Behandlung mit Alkalien nicht, wie man bisher annahm, das farblose Carbinol, sondern das schwarze Phenylimid, $C_{37}H_{29}N_3$, welches in seinem Verhalten ganz dem schon beschriebenen Phenylimid des Monoaminoderivates entspricht.

Ebenso liefert das Parafuchsin beim Verreiben mit Natronlauge unmittelbar und, wie es scheint, fast quantitativ ein Polymerisationsproduct des Imids, welches aus Xylol in nur wenig gefärbten Nädelchen krystallisirt erhalten werden kann, mit Säuren wieder Fuchsin giebt und sich vom Carbinol wesentlich durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit und sein geringes Krystallisationsvermögen unterscheidet. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $C_{19}H_{17}N_3$; es ist daher wohl kaum zu bezweifeln, dass derselbe der Anhydroverbindung des einfach amidirten Carbinols entspricht[2]) und ein

[1]) Diese Berichte 37, 597 [1904].

[2]) Jennings (diese Berichte 36, 4022 [1903]) hat mitgetheilt, dass Rosanilin beim Erhitzen 1 Mol. Wasser verliert und eine Substanz liefert, die mit Säuren wieder Fuchsin zurückbildet. Wir hatten diese Beobachtung schon vor der Publication Jenning's ebenfalls gemacht, aber — wegen der schlechten Erfahrungen in Bezug auf die Producte der Einwirkung von Hitze auf Carbinole — nicht weiter verfolgt. Jetzt, nachdem wir die polymere Farbbase des Fuchsins im krystallisirten Zustand dargestellt haben, wird es möglich sein zu prüfen, ob dieselbe in der von Jennings dargestellten Masse enthalten ist, oder nicht.

Polymeres des dem Pararosanilin entsprechenden Chinonimids darstellt. Dieser Zusammenhang zwischen den farblosen Polymeren und den einfachen, gefärbten Chinonimiden, welche der Theorie nach als primäres Reactionsproduct auftreten müssen, tritt besonders deutlich beim Neufuchsin zu Tage, wo ein grosser Theil der Farbbase offenbar als gefärbtes, einfach molekulares Chinonimid auftritt. Dies ist die Farbbase von Homolka.

Wir haben wegen der Wichtigkeit dieser neuen Beobachtungen für die Theorie der Theerfarben es für zweckmässig gehalten, dieselben vorläufig in aller Kürze zu veröffentlichen, und werden eine eingehendere Schilderung unserer Versuche nach den Ferien folgen lassen.

---

183. Ernst Erdmann und Fred Bedford: Ueber Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a/S.]

(Eingegangen am 14. März 1904).

In der Absicht, ein selbstgefertigtes Widerstandsthermometer zu aichen, gingen wir an die Herstellung von chemisch reinem, flüssigen Sauerstoff, stiessen aber hierbei auf unerwartete Schwierigkeiten. Die Aufklärung des anfänglichen Misslingens hat uns eine interessante und unseres Wissens bisher nicht bekannte Eigenschaft des flüssigen Sauerstoffs kennen gelehrt, welche geeignet ist, das in einiger Hinsicht schwer verständliche Verhalten der »flüssigen Luft« in einem neuen Lichte erscheinen zu lassen.

Zuerst verflüssigten wir Sauerstoff, der aus 500 g chlorsaurem Kalium in einer kupfernen Retorte entwickelt, mit Natronlauge gewaschen, dann durch Chlorcalcium getrocknet war. Diesen Sauerstoff leiteten wir durch eine mit Kältemischung gekühlte Glasschlange, um das Gas vorzukühlen und vollständig zu trocknen; dann gelangte er in den Condensationskolben, welcher in einer mit flüssiger Luft gefüllten Weinhold'schen Vacuumschale sich befand. Der Versuch ergab, dass der Sauerstoffstrom stark sein kann, ohne dass Ueberdruck im Condensationskölbchen entsteht. Es ist hier im Gegentheil meist erheblicher Minderdruck vorhanden.

Die Qualität des so erhaltenen flüssigen Sauerstoffs — es wurden 140 g in 2 Stunden dargestellt — erwies sich jedoch als ungenügend. Sein Siedepunkt war so wenig constant, dass der Sauerstoff für den

Zweck, dem er dienen sollte, gänzlich unbrauchbar war. Wurde das Widerstandsthermometer in die Flüssigkeit eingesenkt und ein passender Vergleichswiderstand (von beiläufig 1.4 Ohm) in den Stromkreis eingeschaltet, so liessen sich constante Ablesungen an der Wheatstone'schen Brücke nicht erhalten; vielmehr stieg im Laufe von 35 Minuten der Widerstand des Thermometers so bedeutend, dass der Schlitten der Wheatstone'schen Brücke um 48 Theilstriche verschoben werden musste, obwohl das aus reinem Platindraht gewickelte Thermometer noch vollständig von flüssigem Sauerstoff bedeckt war. Keinesfalls konnten diese grossen Differenzen, welche wachsenden Widerstand, also Temperaturzunahme, anzeigten, durch Siedepunktsverzögerung erklärt werden; denn sobald der elektrische Strom den Draht durchfliesst, geräth der Sauerstoff stets in ein gelindes gleichmässiges Sieden. Es konnte nur eine Verunreinigung des flüssigen Sauerstoffs die Ursache der stetig steigenden Siedetemperatur sein.

Wir dachten zunächst an Verunreinigung durch gelöstes Chlor, welches trotz des Waschens mit Natronlauge in den Sauerstoff gelangt wäre, und wählten andere, eine derartige Verunreinigung ausschliessende Wege zur Darstellung des Sauerstoffs.

Der Versuch, durch Fractioniren flüssiger Luft zu reinem Sauerstoff zu gelangen, schlug ebenfalls fehl. Das Fractioniren selbst hat zwar gar keine Schwierigkeiten, wenn man eine der käuflichen[1]), mit flüssiger Luft zu beschickenden Glasschlangen als absteigenden Kühler benutzt und die Vorlagen in flüssige Luft eintaucht. Es gelang uns aber weder durch Abdestilliren der flüssigen Luft, noch durch weiteres Fractioniren der erhaltenen Destillate einen Antheil zu isoliren, welcher aus reinem Sauerstoff bestanden hätte.

Versuch a). 2 Liter flüssige Luft wurden bis auf den 143sten Theil verdampft, der Rückstand analysirt. Gehalt 94.4 pCt. Sauerstoff.

Derselbe Werth (94.4 pCt.) wurde bei mehreren anderen ähnlichen Versuchen erhalten.

Versuch b). Ungefähr 300 ccm einer sauerstoffreichen flüssigen Luft wurden fractionirt.

Fraction I — 150 ccm.
Fraction II — 100 ccm; Gehalt 71.4 pCt. Sauerstoff.
Rückstand — 20 ccm; Gehalt 94.4 pCt. Sauerstoff.

Fraction II wurde abermals abdestillirt, bis auf einen Rückstand von 20 ccm. Gehalt dieses Rückstandes 96.1 pCt. Sauerstoff.

Diese letzte Zahl stellt den höchsten Sauerstoffgehalt dar, welchen wir bei unseren Versuchen, flüssige Luft zu fractioniren, gefunden

[1]) Solche Glasschlangenkühler werden geliefert von R. Burger, Berlin, Chausséestrasse 2 E.

haben. Selbst hier waren noch 3.9 pCt. Nichtsauerstoff, also Stickstoff und theilweise wohl auch Argon, zugegen, die sich durch fractionirte Destillation nicht abscheiden liessen.

Wir gingen nun, um zu 100-procentigem, flüssigen Sauerstoff zu gelangen, dazu über, das **Sauerstoffgas aus Kaliumbichromat und Wasserstoffsuperoxyd** darzustellen.

Diese zuerst von **Blau**[1]) angegebene Methode hat uns in der That unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln chemisch reinen, flüssigen Sauerstoff geliefert. Im Folgenden geben wir eine Beschreibung der Einzelheiten des von uns befolgten Verfahrens.

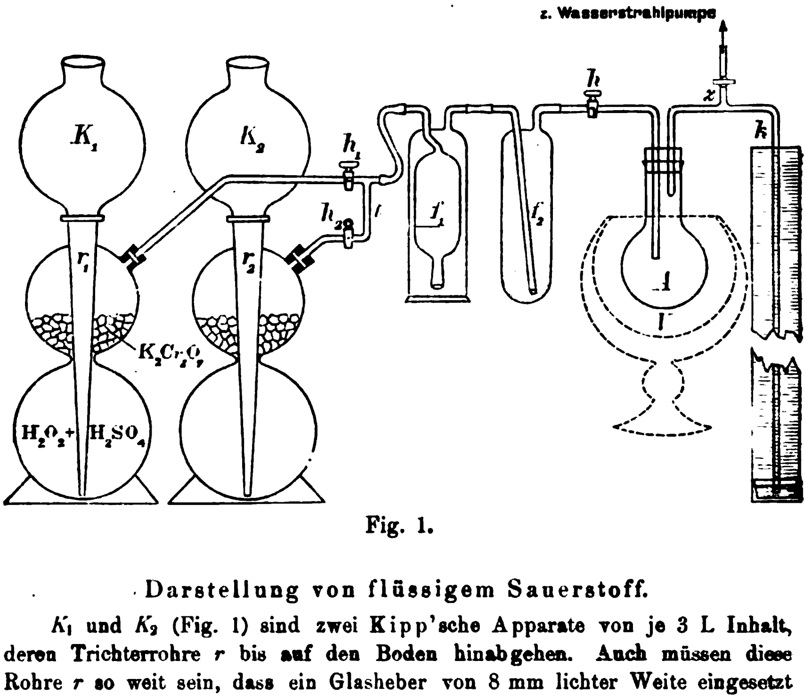


Fig. 1.

Darstellung von flüssigem Sauerstoff.

K_1 und K_2 (Fig. 1) sind zwei **Kipp'sche** Apparate von je 3 L Inhalt, deren Trichterrohre r bis auf den Boden hinabgehen. Auch müssen diese Rohre r so weit sein, dass ein Glasheber von 8 mm lichter Weite eingesetzt werden kann. In die mittlere Kugel bringt man als unterste Lage Bimsteinstücke, darauf Kaliumbichromat in grossen Krystallen. Durch den Bimstein wird ein Durchfallen der allmählich kleiner werdenden Krystalle verhütet. Von der Mischung aus alkoholfreier Wasserstoffsuperoxydlösung (3 pCt.) und Schwefelsäure (150 ccm concentrirter Schwefelsäure auf je 1 L Wasserstoffsuperoxydlösung) giebt man anfänglich nur soviel in die **Kipp'schen** Apparate, dass die Flüssigkeit die Krystalle von Kaliumbichromat eben berührt; auch ist darauf zu achten, dass die angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung vollständig kalt ist, da sonst die Sauerstoffentwickelung leicht zu stürmisch

[1]) Monatsh. für Chem. **13**, 281.

wird und ein Theil der Lösung herausgeschleudert werden kann. Durch das T-Stück *t* gelangt der Sauerstoff, den die beiden Kipp'schen Apparate entwickeln, in eine gemeinsame Leitung, er wird in der Flasche f_1 durch concentrirte Schwefelsäure, in f_2 durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet und tritt dann in den Glaskolben *A* von 250 ccm Inhalt, der sich im Weinhold-schen Vacuumgefäss *V* befindet. *A* ist durch einen 2-fach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. *k* ist ein Barometerrohr, welches in Quecksilber taucht, die Abzweigung des T-Stückes *z* führt zur Wasserstrahlpumpe.

Eine wesentliche Bedingung zur Darstellung von reinem flüssigen Sauerstoff ist, dass der Apparat vollkommen luftdicht schliesst, und dass jede Spur von Luft aus ihm verdrängt wird. Letzteres erreicht man leicht durch Evacuiren mittels der Wasserstrahlpumpe bei geöffnetem Hahne *h* und wiederholtes Ausspülen mit reinem Sauerstoffgas[1]. Selbstverständlich muss aus den Kipp'schen Apparaten, bevor sie angeschlossen werden, die Luft vollständig durch Sauerstoff verdrängt sein.

Nach dieser Vorbereitung füllt man flüssige Luft in *V* ein und lässt aus K_1 einen starken Strom von Sauerstoff in den Kolben *A* eintreten. Der Sauerstoff wird fast augenblicklich verflüssigt; der Strom kann sehr stark sein, ohne dass Gas aus dem mit Quecksilber verschlossenen Rohr *k* austritt. Schliesst man den Hahn *h*, so steigt das Quecksilber sofort in dem Rohre *k* zu beträchtlicher Höhe. Die Grösse des Minderdruckes ist natürlich abhängig von der Temperatur der flüssigen Luft, durch welche *A* gekühlt wird. Bei frisch hergestellter flüssiger Luft von — 192.5° war die Höhe der Quecksilbersäure 520 mm bei einem äusseren Atmosphärendruck von 751 mm: Die Tension des flüssigen Sauerstoffs beträgt demnach bei — 192.5° 231 mm.

Wenn 2 L der Wasserstoffsuperoxydlösung im Kipp'schen Apparat verbraucht sind, wird derselbe neu beschickt. Hierzu schliesst man *h* und öffnet die Hähne h_1 und h_2. Man kann nun durch einen Heber die Flüssigkeit aus K_1 soweit abziehen, dass eben noch Wasserverschluss bleibt. Es wird dann sofort neue Mischung von Wasserstoffsuperoxydlösung und Schwefelsäure eingefüllt, h_2 geschlossen und *h* wieder geöffnet. Der zweite Kipp'sche Apparat dient also nur dazu, um den ersten ohne Luftzutritt neu füllen zu können.

Die Ausbeute betrug bei einem Versuch aus 12½ L Wasserstoffsuperoxydlösung von 3.18 pCt. 285 g flüssiger Sauerstoff, also pro Liter 23 g, während sich 30 g berechnen; einen Theil des gasförmig entwickelten Sauerstoffs verliert man in dem Kipp'schen Apparat

[1]) Vergl. die Veröffentlichung des Einen von uns über Erzeugung hoher Vacua, diese Berichte 36, 3456 [1903].

durch Entweichen aus dem Trichterrohr in Folge der Löslichkeit des Kaliumbichromats. Die Herstellung des flüssigen Sauerstoffs auf die beschriebene Art geht schnell von statten. Man kann bei den angegebenen Dimensionen des Apparates in einer Stunde leicht 170 g davon erhalten. Der Verbrauch an flüssiger Luft ist nur gering.

Die Analyse des erhaltenen flüssigen Sauerstoffs wurde in der Weise bewerkstelligt, dass durch Herausheben des Kolbens aus der flüssigen Luft der Sauerstoff ganz, oder falls es nur auf qualitative Feststellung der Abwesenheit von Stickstoff ankam, ein Theil desselben vergast und in einen mit frisch destillirtem Wasser gefüllten Gasometer übergeführt wurde[1]. Aus dem Gasometer wurde dann das Gas in eine Bunte'sche Bürette gesaugt. Als Absorptionsmittel diente für die nachfolgend angeführten Analysen stets alkalische Ferrotartratlösung[2], da wir die Angabe anderer Autoren[3] bestätigt fanden, dass bei der Analyse reinen oder hochprocentigen Sauerstoffs die Genauigkeit der Resultate entschieden in Folge von Kohlenoxydbildung beeinträchtigt wird, wenn man alkalische Pyrogallussäurelösung zur Absorption verwendet.

Die Gasanalyse ergab bei drei verschiedenen Präparaten des in der geschilderten Weise dargestellten Sauerstoffs 99.8, 99.9 und 99.7 pCt.

In diesen Sauerstoff getaucht, änderte das galvanische Thermometer seinen Widerstand im Laufe von 30 Minuten nicht. Die Ablesungen an der Wheatstone'schen Brücke schwankten nur zwischen 2 Theilstrichen (Millimetern), wie es durch Einstellungsfehler bedingt ist. Der Siedepunkt wurde auch mit zwei Pentanthermometern bestimmt, welche von verschiedenen Fabrikanten bezogen und beide von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft waren.

---

[1] Von siedendem Sauerstoff oder siedender Luft lassen sich, wenn die flüssigen Gase sich in einem Kölbchen befinden, Flüssigkeitsproben zur Analyse in der Weise entnehmen, dass man das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschliesst, durch den zwei Glasröhrchen in der nämlichen Art geführt sind, wie bei einer Spritzflasche. Das kurze Röhrchen hat an einem Ende ein Stückchen weichen Gummischlauch. Drückt man diesen mit den Fingern einen Augenblick zu, so tritt eine Flüssigkeitsprobe aus dem anderen Rohre aus und kann in den Gasometer geleitet werden. Befindet sich das flüssige Gas in einem Weinhold'schen Vacuumgläschen, so ist zur Erzeugung des erforderlichen Druckes an Stelle des Gummischlauches ein kleiner Gummiball als Blasebalg zu setzen.

[2] De Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 727.

[3] Vergl. A. Classen, Ausgewählte Methoden d. analyt. Chem., 2. Bd., 1903, S. 8.

Diese Bestimmung ergab:

mit Thermometer I . . .	—182.2° (corr.)
mit Thermometer II . . .	—181.5° (corr.)
im Mittel	—181.8°

Absorptionsfähigkeit des flüssigen Sauerstoffs für Stickstoff.

Nicht von vornherein war die Bedingung vollständiger Dichtigkeit des Apparates und vollständiger Luftverdrängung so sorgfältig eingehalten worden, wie es für Darstellung chemisch reinen, flüssigen Sauerstoffs nothwendig ist. So wurde zunächst ein Präparat gewonnen, dessen Analyse nur 97.5 pCt. Sauerstoff ergab. Wir versuchten, es durch Destillation weiter zu reinigen, fractionirten 285 g eines solchen nicht ganz reinen Sauerstoffs und fingen in Vorlagen, die mit flüssiger Luft gekühlt wurden, eine erste Fraction von 110 g, eine zweite von 144 g auf. Die Analysen ergaben das uns sehr überraschende Resultat, dass Fraction I, welche nach längerem Stehen der in flüssiger Luft aufbewahrten offenen Vorlage analysirt wurde, jetzt 20 pCt. Stickstoff enthielt, Fraction II 5 pCt.

Es war demnach jetzt viel mehr Stickstoff vorhanden, als vorher. Dies konnte nur erklärt werden durch Zutritt von Stickstoff aus der atmosphärischen Luft.

In der That brachte das Experiment nun sofortige Klarheit darüber, dass flüssiger Sauerstoff, welcher unter seinen Siedepunkt abgekühlt ist, ein äusserst energisches Absorptionsmittel für Stickstoffgas darstellt.

Aus einer grösseren Anzahl von Versuchen, welche zum Beweise dieser Thatsache angestellt wurden, seien die folgenden näher beschrieben.

1. In dem Kölbchen *a* (Fig. 2) von 25 ccm Inhalt wurde reiner Sauerstoff verflüssigt. Wir leiteten dann durch ein bis auf den Boden des Kölbchens reichendes Rohr reinen, trockenen Stickstoff aus einem Gasometer ein, während das Kölbchen in dem —190.5° kalten Bade flüssiger Luft verblieb. Der kräftige Stickstoffstrom wurde sofort vollständig aufgenommen, ohne dass Gas aus dem in Quecksilber eben eintauchenden

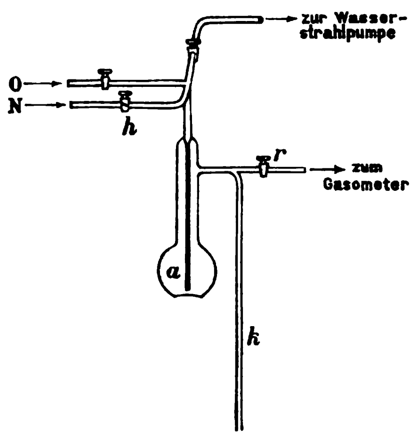


Fig. 2.

Rohre *k* austrat. Als der Sauerstoff mit Stickstoff gesättigt schien, wurde Hahn *h* geschlossen, das Gefäss mit flüssiger Luft entfernt und die Mischung von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff vollständig vergast. Alles Gas wurde in einem Gasometer aufgefangen, gemessen und eine Probe analysirt.

100 ccm enthielten 67.6 ccm O.
Gesamtvolumen des Gases 6.847 L.

Das Gas war feucht (mit einer Elster'schen Gasuhr) gemessen worden bei einer Temperatur von 13.5° und dem Barometerstand von 755 mm.

Aus diesen Daten berechnet sich die Menge des angewandten flüssigen Sauerstoffs zu 6.1688 g oder 5.440 ccm, wenn das specifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs zu 1.134 angenommen wird. Das gelöste Stickstoffgas berechnet sich zu 2.5956 g oder 2.069 L. Der flüssige Sauerstoff hatte also bei —190.5° das 380-fache seines Volumens oder 42 pCt. seines Gewichtes an Stickstoff gelöst.

2. Zu einem zweiten, mit grosser Sorgfalt durchgeführten Versuch diente das gleiche Kölbchen von 25 ccm Inhalt. Aus dem für Stickstoffzuleitung bestimmten Theil des Apparates wurde die Luft vollständig durch reinen Stickstoff verdrängt, dann nach Schliessung von Hahn *h* das übrige Apparatensystem mit reinem Sauerstoff gefüllt. Der Sauerstoff wurde diesmal vor Verflüssigung analysirt.

Gefunden 99.4 Vol.-pCt.

Es wurde nunmehr 10 Minuten lang verflüssigt, bis das Kölbchen etwas über die Hälfte gefüllt war. Hiernach liessen wir reinen Stickstoff in kräftigem Strom eintreten. Die Temperatur der flüssigen Luft betrug —191.5°. Die ersten 5—6 Liter Stickstoffgas wurden glatt absorbirt. Dann begann Gas aus *k* auszutreten; das Einleiten wurde aber noch so lange fortgesetzt, bis beim Schliessen von *h* kein Zurücksteigen des Quecksilbers in Rohr *k* mehr stattfand.

Das Volumen des flüssigen Sauerstoffs hatte sich fast bis zum Halse des Kölbchens *a*, d. h. schätzungsweise um mehr als die Hälfte des ursprünglichen Volumens vermehrt. Die Flüssigkeit wurde nun vollständig vergast und das Gas durch *r* in einen grossen Gasometer geleitet. Das aus Letzterem austretende Wasser wurde gewogen. Es betrug 17850 g. Es war ferner t = 9.9°, b = 724.4 mm (nach Abzug des vorhandenen Wasserdrucks im Gasometer).

Die Analyse des Gases ergab:

O 63.4, N 36.6 pCt.

Aus diesen Daten berechnet sich der angewandte flüssige Sauerstoff zu 14.880 g oder 13.122 ccm, das gelöste Stickstoffgas zu 7.5408 g

oder 6.0105 Liter. Es löst also flüssiger Sauerstoff bei —191.5° nach vollständiger Sättigung das 458-fache seines Volumens oder 50.7 pCt. seines Gewichtes an Stickstoffgas.

Selbstverständlich sinkt mit der Aufnahme von Stickstoff der Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs. Der directe Versuch ergab als Siedepunkt eines mit Stickstoff bei —192° annähernd gesättigten Sauerstoffs —188.8°. In diesem Falle hatten nach directer Wägung 66 g Sauerstoff 31 g Stickstoff aufgenommen, was einer Mischung von 68 Gewichtsprocent (= 65.1 Vol.-pCt.) Sauerstoff entspricht. Nach der Tabelle, welche wir Ramsay und Baly[1]) verdanken, liegt der Siedepunkt einer solchen Mischung bei —189.17°. Bemerkenswerth ist, dass der Siedepunkt auch bei vollständiger Sättigung mit Stickstoff nicht bis auf die Temperatur des Kühlbades sinkt. Denn es war:

Nach Versuch	Temperatur der flüssigen Luft	Der Zusammensetzung der gesättigten Lösung entspricht als Siedepunkt nach Baly
No. 1	—190.5°	—188.77°
» 2	—191.5°	—189.43°

Als Vorlesungsversuch lässt sich die grosse Absorptionsfähigkeit des abgekühlten, flüssigen Sauerstoffs für Stickstoff oder Luft demonstriren, wenn man ein mit flüssigem Sauerstoff halbgefülltes Kölbchen in flüssige Luft taucht und es mit einem Stopfen verschliesst, durch den ein Einleitungsrohr bis in den flüssigen Sauerstoff geführt ist. Verbindet man das andere Ende des Einleitungsrohres mit einer etwas Wasser enthaltenden Waschflasche oder mit einer Gasuhr, so wird durch diese hindurch Luft in starkem Strome angesaugt: je 15 g flüssiger Sauerstoff absorbiren bei —191.5° etwas über 6 Liter reinen Stickstoff und eine noch grössere Menge Luft, da in diesem Falle auch der Sauerstoff der Luft vollständig condensirt wird.

Die Aufnahmefähigkeit des abgekühlten flüssigen Sauerstoffs für Stickstoffgas legte die Frage nahe, ob auch siedender Sauerstoff noch Stickstoff absorbirt. Der Versuch entschied auch diese Frage im bejahenden Sinne. Zwar, wenn siedender Sauerstoff in ein Weinhold'sches Gefäss gegossen wird und ruhig stehen bleibt, werden im Laufe einer halben Stunde keine merklichen Mengen Stickgas aufgenommen; der directe Versuch ergab bei einem flüssigen Sauerstoff von 99.3 Vol.-pCt. nach 30 Minuten langem Stehen 99.2 Vol.-pCt. Sauerstoff. Die Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Stickstoff bildet

[1]) Philos. Magaz. 49, 521 [1900].

also kein Hinderniss für die Aichung von Thermometern mit Hülfe von siedendem Sauerstoff. Gleichwohl nimmt auch siedender Sauerstoff erhebliche Mengen Stickstoff auf, wenn der Letztere einige Zeit lang durchgeleitet wird.

a) 61 g flüssiger Sauerstoff, dessen Analyse 99.8 pCt. ergeben hatte, wurde in siedendem Zustande in eine Vacuumschale gegossen und 15 Minuten lang Stickstoff hindurchgeleitet.

Analyse: O 94.6 pCt.

b) Ein flüssiger Sauerstoff von 99.4 pCt. wurde in gleicher Weise behandelt.

Analyse: O 94.8 pCt.

c) Bedeutend mehr Stickstoff wurde noch aufgenommen, als wir den siedenden Sauerstoff in ein langes Vacuumglas füllten und eine Viertelstunde lang Luft aus dem Gasometer durch eine 10 cm hohe Schicht des flüssigen Sauerstoffs hindurchdrückten.

Analyse: O 87.2 pCt.

Offenbar sind die Mengen des aufgenommenen Stickstoffs hierbei von dem Druck abhängig, mit dem Letzterer eingepresst wird. Jedenfalls erklärt sich daraus, dass selbst siedender Sauerstoff noch Stickstoff aufzunehmen vermag, der Umstand, dass es nicht möglich ist, durch fractionirte Destillation von flüssiger Luft reinen Sauerstoff zu gewinnen. Flüssiger Sauerstoff, der einmal mit Stickstoff verunreinigt ist, hält auch beim Destilliren hartnäckig kleine Mengen davon zurück. Dies geht schon aus dem über die Fractionirung flüssiger Luft Gesagten hervor: es wurde durch folgenden Versuch noch besonders erwiesen für eine künstlich hergestellte Lösung von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff.

Durch ca. 60 g reinen flüssigen Sauerstoff wurden 400 ccm Luft gesaugt. Eine Flüssigkeitsprobe der Lösung wurde analysirt.

Gehalt: 98.9 pCt. Sauerstoff.

Es wurde nun die Hälfte des flüssigen Sauerstoffs abdestillirt und eine Probe des Rückstandes wieder analysirt.

Gehalt: 99.3 pCt. Sauerstoff.

Schliesslich wurde bis auf einen kleinen Rest verdampft. Die Analyse ergab 99.4 pCt. Sauerstoff.

Ein mit 1 pCt. Stickstoff versetzter flüssiger Sauerstoff giebt also den Stickstoff beim Abdestilliren nur sehr allmählich und nicht vollständig wieder ab.

Das neu aufgefundene Absorptionsvermögen des flüssigen Sauerstoffs erfordert die oben beschriebenen Vorsichtsmaassregeln, wenn man chemisch reinen Sauerstoff, etwa zu physikalischen Zwecken, zur Aichung von Thermometern, darstellen will. Der Sauerstoff ist unter sorgfältiger Fernhaltung von Luft zu bereiten, denn die Luft, welche sich im Verflüssigungsapparate befindet oder in Folge

von Undichtheiten angezogen wird, gelangt unfehlbar mit zur Condensation. Ferner darf der flüssige Sauerstoff nie im abgekühlten, sondern nur im siedenden Zustande mit Luft in Berührung kommen. Beim Umfüllen muss das Gefäss, bevor man es öffnet, aus dem Kältebade herausgehoben und solange gewartet werden, bis der Innendruck auf 1 Atm. gestiegen ist. Die Differenzen, welche die Siedepunktsbestimmungen des Sauerstoffs durch verschiedene Forscher trotz augenscheinlich aufgewendeter grosser Sorgfalt zeigen — die gefundenen Werthe schwanken von —181.2[1]) bis —184°[2]), ja selbst —186° — können wohl theilweise auf die Absorptionsfähigkeit des abgekühlten, flüssigen Sauerstoffs für Stickstoff zurückgeführt werden.

Die Lösungsfähigkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff bildet eine interessante Parallele zu dem Verhalten der Wasserstoffverbindungen beider Gase, zur Lösungsfähigkeit von Ammoniakgas in Wasser.

---

184. Ernst Erdmann: Ueber die Zusammensetzung und Temperatur der flüssigen Luft.

[Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie in Halle a/S.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Für die Zusammensetzung und die Temperatur der »flüssigen Luft« oder richtiger der Mischung verflüssigter Gase, welche aus den Luftverflüssigungsmaschinen ausfliesst, ist die in der voranstehenden Mittheilung festgestellte Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Sauerstoff zweifellos von Bedeutung. Je länger ein unter seinen Siedepunkt abgekühlter Sauerstoff in der Maschine mit überschüssigem Stickstoff in Berührung bleibt, um so vollständiger kann er sich damit sättigen. Hierauf möchte ich die Thatsache zurückführen, dass die Zusammensetzung der »flüssigen Luft« eine ganz andere, viel stickstoffreichere ist, wenn sie 5—10 Minuten lang im Apparate bleibt, als wenn sie bei geöffnetem Ablassventil ständig abfliesst.

Die Versuche, welche in dieser Richtung mit der dem hiesigen Institute für angewandte Chemie gehörigen Hampson-Maschine angestellt wurden, hatten das Ergebniss, dass die mit einem geaichten Pentanthermometer unmittelbar nach Ausfluss bestimmte Temperatur der »flüssigen Luft« je nach Art des Arbeitens zwischen —194.5°

---

[1]) Ladenburg und Krügel, diese Berichte 32, 1818 [1899].

[2]) Wroblewski, Compt. rend. 98, 982; 100, 979.

und — 191°, der Sauerstoffgehalt aber zwischen 28 und 57 pCt. schwankte. Bei diesen Versuchen betrug der zur Verflüssigung aufgewandte Druck stets 160—165 Atmosphären; ob die expandirte Luft frei ausströmte oder in den Kalkreiniger zurückgeführt wurde, war gegenüber der Zeitdauer des Verweilens der verflüssigten Gase im Apparat von untergeordneter Bedeutung. Einige dieser Versuche seien genauer angeführt.

1. Die auf Atmosphärendruck expandirte Luft kehrte in den Kreisprocess zurück. Die »flüssige Luft« blieb 8 Minuten lang im Apparat, dann wurde eine Probe direct aus der Verflüssigungsmaschine in einen Gasometer geleitet und analysirt.

Gehalt: 30.6 pCt. Sauerstoff. Temperatur — 193.2°.

2. Die expandirte Luft strömte frei aus. Die »flüssige Luft« blieb 10 Minuten lang im Apparat.

Gehalt: 28.1 pCt. Sauerstoff. Temperatur — 194°.

3. Die expandirte Luft strömte frei aus. Die »flüssige Luft« wurde bei ständig offenem Ablassventil in einem sehr guten Vacuumgefäss aus unversilbertem Glas aufgefangen. Nach wiederholtem Entleeren und Füllen des Gefässes wurde während des Einfliessens die Temperatur bestimmt und zu — 191.3° gefunden. Eine sofort entnommene Flüssigkeitsprobe (vergl. vorstehende Mittheilung, S. 1188, Fussnote) ergab ein Gas von 57.2 pCt. Sauerstoffgehalt.

Es sei bemerkt, dass die Temperatur, mit welcher die »flüssige Luft« aus der Maschine tritt, nicht nothwendiger Weise dem Siedepunkte der Gasmischung zu entsprechen braucht, wenn sie diesen auch nach dem Austritt natürlich schnell annehmen wird.

Ich fasse die Verflüssigung von Gasgemischen in folgender Weise auf:

Wird reines Sauerstoffgas unter constantem Atmosphärendruck abgekühlt, so muss es sich in dem Augenblick zu verflüssigen beginnen, sobald die Temperatur von — 182° unterschritten wird, da bei dieser Temperatur die Tension des verflüssigten Sauerstoffs dem Atmosphärendruck gleich ist. Ist das Sauerstoffgas aber verdünnt mit einem indifferenten Gase, z. B. mit Wasserstoff, so wird eine Verflüssigung des Sauerstoffs nicht bei seinem Siedepunkt eintreten, sondern erst bei einer niedrigeren Temperatur, dann nämlich, wenn die Tension des flüssigen Sauerstoffs niedriger wird als der Partialdruck, den das Sauerstoffgas in dem Gasgemisch ausübt.

Die Richtigkeit dieser Anschauung wurde an einem Gasgemisch aus 49 pCt. Sauerstoff und 51 pCt. Wasserstoff geprüft. Der Verflüssigungspunkt eines solchen künstlich hergestellten und analysirten[1])

---

[1]) Die Ausführung der in dieser Mittheilung angegebenen Gasanalysen verdanke ich Hrn. Studiosus F. Bedford.

Gasgemisches wurde in einem zu diesem Zweck construirten Apparate bestimmt, welcher die Verflüssigung in einem Capillarrohre zu beobachten gestattete. Der Verflüssigungspunkt wurde zu — 189.3° gefunden bei einem Druck von 790 mm.

In diesem Falle betrug der Partialdruck des Sauerstoffgases in dem Gasgemisch $^{49}/_{100} \times 790 = 387$ mm. Nach der Tabelle von Baly[1]) über die Tension des Sauerstoffs ergiebt sich hiernach der berechnete Verflüssigungspunkt zu — 188.35°. Diese Uebereinstimmung kann, vorbehaltlich genauerer Untersuchung, genügen, da die Temperatur mit einem nur in ganze Grade eingetheilten Pentanthermometer gemessen wurde, dessen Correctionsfehler bei der Aichung auf 0.5° abgerundet war; auch wird der Verflüssigungspunkt erklärlicher Weise leicht ein wenig niedriger gefunden werden, als er thatsächlich ist.

Analoges wird nun für die Luft gelten, bei welcher der normale Partialdruck des Sauerstoffs $\frac{20.9}{100} \times 760 = 158.8$ mm beträgt. Es ist dies nach Baly[1]) die Tension des Sauerstoffs bei — 195.5° (merkwürdigerweise genau der Siedepunkt des Stickstoffs). Unter Atmosphärendruck[2]) kann erst bei dieser Temperatur eine Verflüssigung des Sauerstoffs der Luft eintreten. Der unter seinen Siedepunkt abgekühlte Sauerstoff wird sich nun mehr oder weniger vollständig mit Stickstoff sättigen.

Dieser Betrachtung entspricht die Thatsache, dass eine Verflüssigung von Sauerstoff nicht eintritt, wenn man gasförmige Luft durch ein Kölbchen leitet, welches auf — 193° abgekühlt ist[3]). Enthält dieses Kölbchen aber flüssigen Sauerstoff, so wird jetzt die Luft beim Durchleiten vollständig absorbirt, denn durch die Absorption des Stickstoffs wächst der Partialdruck des Sauerstoffs auf eine Atmosphäre, und das Gas wird nun natürlich verflüssigt.

Die niedrigste Temperatur der »flüssigen Luft«, welche von mir gemessen wurde, betrug — 194.5°. Bei der Darstellung dieser flüssigen Luft entwich die expandirte Luft frei in die Atmosphäre. Die Temperaturmessung fand unmittelbar nach Austritt aus der Hampson-

---

[1]) Philos. Magaz. 49, 517 [1900].

[2]) Es ist hier angenommen, dass eine Verflüssigung der Luft nicht in der inneren Spirale, sondern erst beim Ausströmen der comprimirten Luft stattfindet.

[3]) Auch Holborn und Wien (Wiedemann's Ann. 59, 213) fanden, dass die Luft noch bei 190° als ein vom Sättigungszustand entfernter Dampf aufzufassen ist, der den Gasgesetzen nahe folgt.

Maschine statt, nachdem die flüssige Luft sich vorher 15 Minuten lang in derselben angesammelt hatte.

Ersichtlich fällt diese gemessene Temperatur mit dem berechneten Verflüssigungspunkt sehr nahe zusammen.

---

185. H. Kiliani und P. Loeffler: Ueber die Zersetzung des Milchzuckers durch Kalkhydrat. Constitution des Parasaccharins.

[Aus der medicinischen Abtheilung des Universitätslaborat. Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 7. März 1904.)

Von den Producten, welche bei der Einwirkung von Kalkhydrat auf Milchzucker entstehen, waren bisher nur zwei sicher erkannt worden: das Isosaccharin[1]) und das Metasaccharin[2]), von welchen das Erstere in einer Ausbeute von 14 pCt., das Letztere nur zu 2.2 pCt. erhalten wurde. Was aus den übrigen ca. 83 pCt. des Zuckers wird, war noch räthselhaft. Diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen und zugleich neue wesentliche Beiträge zur Kenntniss der Saccharine überhaupt zu liefern, ist der Zweck der folgenden Mittheilung[3]).

Zur ersten Orientirung dienten Mutterlaugen, welche sich bei der Darstellung von Iso- und Meta-Saccharin aus Milchzucker nach der alten Vorschrift (l. c.) ergeben hatten. Aus denselben wurde das Calcium quantitativ durch Oxalsäure gefällt, die filtrirte Säurelösung zum Syrup verdampft und dieser mittels Alkohol-Aether und schliesslich mittels Aceton in eine Anzahl von Fractionen zerlegt, von welchen keine direct zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Als aber einer der Acetonauszüge in's Baryumsalz verwandelt und dessen passend concentrirte Lösung mit dem Baryum-Doppelsaccharinat von Sanda[4]) geimpft wurde, entstand rasch eine starke Krystallisation. Diese erwies sich als identisch mit dem Impfmaterial, und weitere Versuche zeigten dann, dass man aus dem Milchzucker neben Isosaccharin wesentlich mehr Metasaccharin als früher und namentlich auch reichlich Parasaccharin gewinnen kann nach folgendem Verfahren:

1 kg Milchzucker wird in 9 kg Wasser gelöst; 200 g gebrannter Kalk werden gelöscht und nach dem Erkalten hinzugegeben. Die

---

[1]) Cuisinier, Mon. sc. [3] 12, 520 [1882].

[2]) Kiliani, diese Berichte 16, 2625 [1883].

[3]) Auszug aus der Dissertation des Hrn. Loeffler.

[4]) Diese Berichte 26, 1651 [1893].

Mischung ist anfangs öfter umzuschütteln; nach 3—4-wöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur wird die über dem gebildeten Niederschlage[1]) stehende Flüssigkeit mittels Hebers abgezogen, der Rest derselben durch Filtration gewonnen und die ganze Lösung ohne Erwärmen mit kalt gesättigter Oxalsäurelösung genau neutralisirt[2]). Nach 24-stündigem Stehenlassen ist die Hauptmenge der neutralen Calciumsalzlösung leicht abzuhebern; sie kommt direct zum Verdampfen, während die letzten Antheile der Lösung vom Oxalatniederschlage durch Filtration getrennt werden. Man verdampft bis auf ca. 2 Liter, wobei schon reichliche Abscheidung von isosaccharinsaurem Calcium erfolgt, welche durch Stehenlassen über Nacht sehr vollständig wird. Dann nutscht man ab und wäscht mit möglichst wenig Wasser nach. Das Filtrat verdünnt man mit 3 Liter Wasser, erwärmt auf dem Wasserbade und fällt nun das Calcium durch heiss gesättigte Oxalsäurelösung quantitativ aus. Die vom Niederschlage getrennte Säurelösung wurde bei unseren Versuchen zum dünnen Syrup verdampft und dieser 15 Mal mit dem $1^1/_2$-fachen Volumen Aether geschüttelt behufs Entfernung der Milchsäure. Da aber bei einer Titration der Letzteren nur 2.9 pCt. vom Gewicht des Milchzuckers in Form dieser Säure nachgewiesen wurden, ist es höchst wahrscheinlich, dass diese zeitraubende Aetherextraction ohne Nachtheil für das Weitere ganz unterbleiben kann. In unserem Falle wurde der mit Aether extrahirte, also milchsäurefreie Syrup mit 2 Theilen Wasser verdünnt, durch Erhitzen vom gelösten Aether befreit und unter beständigem Erwärmen vorsichtig mit Baryumcarbonat in kleinen Portionen versetzt bis zur völligen Sättigung. Die filtrirte Baryumsalzlösung verdampft man bis auf 1250 g, sättigt sie nach dem Erkalten mit 95-procentigem Alkohol, bringt sie in ein geräumiges Becherglas, impft, wenn möglich, mit Baryumdoppelsalz und lässt unter gutem Schutze vor Verdunstung stehen. Die Krystallisation beginnt rasch, bedarf aber ca. 3 Wochen zu ihrer Vollendung; dann ist ein so dicker Krystallbrei entstanden, dass er aus einem Kolben kaum mehr entleert werden könnte. Nun wird abgenutscht und mit dem erforderlichen Minimum von 35—40-procentigem Alkohol gewaschen. Durch Eindampfen der Waschflüssigkeit und neuerliche Sättigung mit Alkohol kann man noch einen weiteren, kleinen Rest von Baryumsalz gewinnen. Von der »Hauptmutterlauge« wird später die Rede sein.

[1]) In demselben konnte etwas Oxalsäure nachgewiesen werden.

[2]) Früher wurden 450 g Kalk, sechswöchentliche Reactionsdauer und Neutralisation durch Kohlensäure benützt. Obige Aenderungen bedeuten also wesentliche Vereinfachungen.

Ausbeuten aus 1 kg Milchzucker:

188 g isosaccharinsaures Calcium,
berechnet auf $C_6H_{10}O_5$, entsprechend 15.30 pCt. des Milchzuckers,
173 » Baryumdoppelsalz,
berechnet auf $C_6H_{10}O_5$, » 9.89 » » »
Zusammen 25.19 pCt. » »

Kiliani hatte früher (l. c.) nur 13.83 pCt. Isosaccharin und 2.23 pCt. Metasaccharin erhalten; Naegeli[1]) gewann aus Galactose 14.37 pCt. Meta- und Para-Saccharin. Demnach ist jetzt der Milchzucker zweifellos das billigste und beste Material für die gleichzeitige Gewinnung der drei genannten Saccharine.

Dass das gewonnene Baryumsalz wirklich die Doppelverbindung ist, liess sich leicht feststellen. Nach Entfernung des Baryums durch Schwefelsäure und entsprechender Concentration krystallisirte zunächst eine reichliche Menge von Metasaccharin (Schmp. 141°) aus; die Behandlung der Mutterlauge mit absolutem Alkohol nach Kiliani-Naegeli[2]) lieferte noch mehr davon, und der schliesslich verbleibende, nicht mehr krystallisationsfähige Syrup ergab seinerseits glatt ein krystallisirtes Baryumsalz von gleichem Habitus, gleichem Baryum- und Wasser-Gehalte wie das ursprüngliche Doppelsalz. Es steht also zweifellos fest, dass auch aus dem Milchzucker Parasaccharin[3]) gebildet wird und zwar in reichlicher Menge.

Reinigung des Baryumdoppelsalzes, Verarbeitung desselben auf die freien Saccharine und deren Trennung. Grössere Mengen des rohen Salzes, wie wir sie jetzt zur Verfügung hatten, reinigt man am besten so: 1 Theil Salz wird in 4 Theilen heissen Wassers gelöst und die Lösung (direct oder nach eventueller Reinigung mittels Blutkohle) in einer Schale mit zwei (früher drei) Theilen 95-procentigen Alkohols vermischt; bei Schutz vor Verdunstung gelangt dann innerhalb 12 Stunden das Salz fast vollständig zur Krystallisation; beim Absaugen benutzt man als Waschflüssigkeit 50-procentigen Alkohol. Die Verarbeitung des reinen Salzes auf die freien Saccharine machte anfangs einige Schwierigkeiten, weil das

[1]) Dissertation (Freiburg i. B. 1902), S. 16.

[2]) Diese Berichte 35, 3531 [1902].

[3]) Da demnach aus dem Milchzucker jene beiden Saccharine entstehen, welche bisher für die Galactose als charakteristisch galten, muss man vermuthen, dass das Kalkhydrat auf den Milchzucker in erster Linie hydrolysirend wirkt. Dann soll aber hierbei auch der andere Component des Milchzuckers, der Traubenzucker, entstehen und in das für ihn charakteristische Saccharin Peligot's verwandelt werden. Bisher ist es uns aber nicht gelungen, diesen letzteren Körper unter den Zersetzungsproducten des Milchzuckers aufzufinden

Baryumsulfat mit den Baryumsaccharinaten in ganz auffälliger Weise colloïdale Lösungen bildet, was auch durch die Anwendung kochend heisser Salzlösung und kochender Schwefelsäure nicht verhindert werden kann. Schliesslich bewährte sich folgendes Verfahren: Man löst das abgewogene lufttrockne Salz in einer Schale in 4 Theilen heissen Wassers und fügt unter Erwärmen auf dem Wasserbade $^3/_4$ der berechneten Menge Schwefelsäure (1 : 5) auf einmal, den Rest aber vorsichtig tropfenweise unter beständigem Umrühren hinzu, bis plötzlich ein Zusammenballen und Niedersinken des Baryumsulfats erfolgt. Dies geschieht genau in jenem Momente, in welchem das Baryum gerade vollständig oder bis auf minimale Spuren gefällt ist. Mit der überstehenden Flüssigkeit sind jetzt leicht Controllproben anzustellen. Nach völligem Absitzen wird decantirt, der Niederschlag auf 3—4-fachem Filter ausgewaschen und die Lösung zum dünnen Syrup verdampft. Das auskrystallisirende Metasaccharin wird abgesaugt und die Mutterlauge genau nach Naegeli (l. c.) mit absolutem Alkohol behandelt, um noch weitere Antheile von Metasaccharin abzuscheiden und schliesslich möglichst reines Parasaccharin zurückzubehalten. Eine völlige Trennung der beiden Saccharine ist jedoch, wie sich jetzt zeigte, durch diese Methode nicht zu erreichen. Als nämlich ein genau vorschriftsmässig bereiteter, nahezu farbloser Parasaccharinsyrup einige Wochen über Schwefelsäure stehen gelassen wurde, bildeten sich in demselben nochmals Kryställchen, sodass anfangs die Hoffnung erweckt wurde, es würde jetzt das Parasaccharin selbst zu krystallisiren beginnen; es entstanden aber nur so wenig Krystalle, dass sich deren Absaugen als unmöglich erwies; sie machten höchstens 1—2 pCt. des Syrups aus und selbst innerhalb 3 Monaten erfolgte (unter gleichen Bedingungen) keine weitere Zunahme. Jener Krystallrest kann also wohl nichts anderes gewesen sein als ein kleines Ueberbleibsel von Metasaccharin[1]). Diese Beobachtung gab Veranlassung, nach neuen, gut krystallisirenden Verbindungen des Parasaccharins zu fahnden. Solche wären jetzt offenbar zur völligen Trennung besonders dann brauchbar, wenn das entsprechende Derivat des Metasaccharins entweder überhaupt nicht krystallisirt oder wesentlich leichter löslich ist. Eine Verbindung, welche diesen Anforderungen genügt, war jedoch bisher nicht aufzufinden. Untersucht wurden Strontium-, Zink-, Blei-, Cadmium- und Chinin-Salze.

1 Theil Metasaccharin, in 20 Theilen Wasser mit kohlensaurem Strontium gekocht, liefert nach dem Filtriren und Erkalten sofort einen Krystallbrei:

[1]) Seit einigen Tagen (nach 6-monatlicher Aufbewahrung über Schwefelsäure) beginnt übrigens zweifellos das Parasaccharin selbst zu krystallisiren.

$(C_6H_{11}O_6)_2Sr.3H_2O$. Ber. H_2O 10.81, Sr 17.52.
Gef. » 11.02 (b. 110°), » 17.24.

Parasaccharin, ebenso behandelt, giebt keine Krystallisation, auch nicht nach starker Concentration der Lösung und Sättigung mit Alkohol. Ebensowenig konnten Zink-, Blei- und Cadmium-Salz des Parasaccharins zum Krystallisiren gebracht werden. Auch von den später zu beschreibenden Chininsalzen ist die Meta-Verbindung die schwerer lösliche.

Ueberführung des Parasaccharins in die entsprechende Pentose. Für die Parasaccharinsäure blieb bisher noch die Wahl zwischen den beiden Formeln:

$$\text{I.}\quad CH_2(OH).CH(OH).\underset{\displaystyle COOH}{CH}.CH(OH).CH_2.OH$$

$$\text{oder II.}\quad CH_2(OH).CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{C(OH)}.CH(OH).CH_2.OH.$$

Die Verbindung I musste nach der Abbaumethode von Ruff[1]) eine Pentose $C_5H_{10}O_5$, II dagegen einen Zucker mit nur vier Sauerstoffatomen liefern. Da jetzt erhebliche Mengen von Parasaccharin zur Verfügung standen, fielen die früheren Bedenken[2]) gegen die Anwendung dieser Methode weg. Wir benutzten zur Oxydation mittels Wasserstoffsuperoxyd direct das Baryumsalz und gewannen mit 24 pCt. der theoretischen Ausbeute die überraschend gut krystallisirende **Parasaccharopentose** von der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_4$; demnach ist der Parasaccharinsäure die obige Formel II zuzuschreiben.

5 g parasaccharinsaures Baryum + 50 g Wasser + 1 g basisches Ferriacetat + 7 ccm 30-procentige Wasserstoffsuperoxydlösung werden in Kölbchen von ca. 60—65 ccm Inhalt 2 Stunden auf 35°, schliesslich noch ½—1 Stunde auf 40° erwärmt. Nach Beendigung der Gasentwickelung wird der Inhalt einer grösseren Anzahl von solchen Kölbchen gemeinsam filtrirt und die Lösung im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur (keinenfalls mehr als 40°) bis zum doppelten Gewichte (2 Theilen) des verarbeiteten Baryumsalzes verdampft. Nun vermischt man allmählich mit 1 Theil absolutem Alkohol und lässt unter Schutz vor Verdunstung mindestens 24 Stunden stehen. Dann kann die klare Lösung von dem festhaftenden, dunklen Niederschlage abgegossen werden; sie wird im Vacuum bis zum mässig dicken Syrup (ca. ¾ Theilen des Ausgangsmaterials) verdunstet und dieser im Kolben mit der gleichen Menge absoluten Alkohols ver-

[1]) Diese Berichte 31, 1578 [1898]. [2]) Diese Berichte 35, 3529 [1902].

mischt. Nach abermaliger Klärung wird wieder abgegossen, und jetzt erhält man beim Verdunsten im Vacuum einen fast farblosen Syrup, der beim kräftigen Umrühren alsbald zu krystallisiren beginnt. Durch Auflösung der möglichst vollständig erstarrten Masse in absolutem Alkohol und vorsichtige, fractionirte Fällung durch Aether wurden zuerst noch flockige Salzniederschläge, dann aber derbe Krusten von prächtigen, farblosen Prismen und Tafeln der Parasaccharopentose erhalten. Schmp. 81.5—82°. Kein optisches Drehungsvermögen bei 5-procentiger Lösung in 2 dcm langer Schicht. Der reine Zucker ist bei weitem nicht so hygroskopisch wie die Metasaccharopentose.

0.1616 g vacuumtrockne Substanz: 0.2637 g CO_2, 0.110 g H_2O.

$C_5H_{10}O_4$. Ber. C 44.77, H 7.46.
Gef. » 44.50, » 7.62.

Der Zucker liefert ein gut krystallisirendes Benzyl-phenyl-hydrazon: Eine Lösung des Zuckers in absolutem Alkohol, versetzt mit der äquivalenten Menge Benzylphenylhydrazin, wurde nach 12-stündigem Stehen im Vacuum verdunstet. Der syrupöse Rückstand erstarrte langsam nach kräftigem Umrühren. Löst man dieses Rohproduct unter schwachem Erwärmen in möglichst wenig Aceton und sättigt dann mit Wasser, so erhält man dünne prismatische Krystalle vom Schmp. 112—114°. Sie sind gelblich, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, schwer in Wasser, Aether, Petroläther.

0.1703 g vacuumtrockne Substanz: 0.431 g CO_2, 0.114 g H_2O.

$C_{18}H_{22}N_2O_3$. Ber. C 68.74, H 7.05.
$C_{18}H_{22}N_2O_4$. » » 65.41, » 6.71.
Gef. » 69.02, » 7.48.

Diese Analyse beweist demnach ebenfalls, dass der Zucker selbst nur 4 Sauerstoffatome und folglich eine CH_2-Gruppe enthält. Seine Constitution muss sein:

$$CH_2(OH).CH_2.CO.CH(OH).CH_2.OH.$$

Es erscheint jetzt von besonderem Interesse, auch die Oxydation des Parasaccharins durch Salpetersäure nochmals in Angriff zu nehmen, weil die zu erwartende dreibasische Säure in nächster Beziehung zur Citronensäure und Tricarballylsäure steht; gerade die Citronensäure findet sich auch in der Milch, steht also vielleicht auch hier in Beziehung zum Milchzucker. Die bezüglichen Versuche bedürfen noch der Ergänzung. Vielleicht gelingt es auch noch, unter den Zersetzungsproducten des Milchzuckers durch Kalkhydrat die Citronensäure oder Oxycitronensäure aufzufinden.

Behufs weiterer Erforschung jener Zersetzungsproducte wurde zunächst eine Beobachtung Sanda's genauer verfolgt. Er hatte aus dem Säuregemisch ein krystallisirtes Chininsalz gewonnen, aber nur »in verschwindend kleiner Menge«. Zur Orientirung wurden deshalb zuerst die Chininsalze sämmtlicher, zur Zeit bekannten Saccharine dargestellt und auf ihre Löslichkeitsverhältnisse untersucht.

Metasaccharinsaures Chinin, bereitet in alkoholischer Lösung, scheidet sich durch Sättigung der Letzteren mit Aether in prächtigen Warzen ab; Schmp. 134—135°, löslich in 6.9 Theilen kalten Wassers, in 9.6 Theilen kaltem 50-procentigem Alkohol, in weniger als ½ Theil heissen Wassers, leicht löslich in starkem Alkohol, schwer in Aceton.

Parasaccharinsaures Chinin, ebenso bereitet, Drusen, Schmp. 134—135°, löslich in 8 Theilen kalten Wassers, in weniger als ½ Theil heissen Wassers, ferner schon in 0.93 Theilen 50-procentigem Alkohol. Interessant ist die völlige Identität der Schmelzpunkte bei der *m*- und *p*-Verbindung, was wiederum an die täuschende Aehnlichkeit der beiderlei Baryumsalze erinnert.

Saccharinsaures Chinin, bereitet aus wässriger Saccharin- und alkoholischer Chininhydrat-Lösung; prächtige Warzen, umkrystallisirbar aus heissem 95-procentigem Alkohol und heissem Wasser; Schmp. 141—142°; löslich in 6.33 Theilen kalten Wassers, in 4.1 Theilen 50-procentigem Alkohol; leicht in 95-procentigem Alkohol, schwer in Aceton löslich.

Isosaccharinsaures Chinin aus heiss gesättigter, wässriger Lösung in dichten mikrokrystallinischen Warzen, bei langsamer Verdunstung einer kalt gesättigten Lösung in sammtglänzenden Nadelbüscheln anschiessend, Schmp. 191—192°, löslich erst in 21 Theilen heissem und in 330 Theilen kaltem Wasser, ferner in mehr als 100 Theilen kaltem 50-procentigem Alkohol, sehr wenig löslich in Aceton.

Dennoch sind die Chininsalze sämmtlicher Saccharine sehr krystallisationsfähige Körper, für die sichere Identificirung eines bestimmten Saccharins besitzt aber eigentlich nur das Salz des Isosaccharins die erforderlichen charakteristischen Unterscheidungsmerkmale, Schwerlöslichkeit und hohen Schmelzpunkt.

Thatsächlich konnte mittels der Chininsalzmethode in der eingangs erwähnten »Hauptmutterlauge« vom Baryumdoppelsalzsaccharinat bisher nur noch ein kleiner Rest von Isosaccharin nachgewiesen werden. Jene Mutterlauge wurde mittels Schwefelsäure vom Baryum befreit, dann unter Erhitzen auf dem Wasserbade mit Chininhydrat übersättigt, dessen Ueberschuss durch Schütteln mit Aether entfernt und die Chininsalzlösung zum dünnen Syrup verdampft. Ganz all-

mählich entstanden Kryställchen (feine Nadeln), erst nach 3—4 Wochen verlohnte sich ein Absaugen; das Product war in kaltem Wasser schwer löslich, umkrystallisirbar aus 50-procentigem Alkohol und schmolz bei 191—192°. Die vollständige Elementaranalyse stimmte glatt auf ein Chininsaccharinat, und das aus demselben gewonnene Saccharin wurde durch den Schmelzpunkt 95° als die Iso-Verbindung erkannt. Die Ausbeute an rohem Chininsalz, berechnet auf $C_6H_{10}O_5$, entsprach aber nur 0.4 pCt. vom Gewicht des Milchzuckers. Zur Charakterisirung der Stoffe, welche die wesentlichen Bestandtheile jener Hauptmutterlauge bilden, muss also noch eine andere Methode ausfindig gemacht werden, was demnächst versucht werden soll.

Berichtigung.

Jahrg. 37, Heft 3, S. 551, 33 mm v. o. lies: »löslich ist« statt »unlöslich ist«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstr. 26.